

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012383

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
H05B 33/10

(21)Application number : 08-185400

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1996

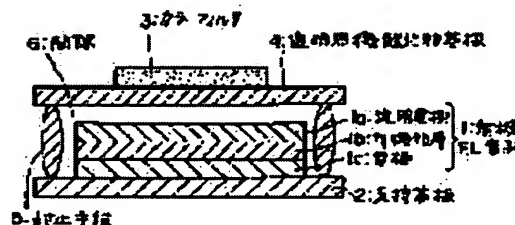
(72)Inventor : SAKAEDA NOBORU  
MATSUURA MASAHIDE  
HOSOKAWA CHISHIO

## (54) MULTICOLOR LIGHT EMITTING DEVICE AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a multicolor light emitting device capable of taking an emitted visual light to the outside without attenuation or scattering by arranging a transparent inorganic oxide base having a color filter set while holding a space between a support base and an organic EL element set thereon.

**SOLUTION:** On a support base 2 (ceramic plate or the like), an organic EL element formed of the transparent electrode 1a (e.g. a positive electrode about 10nm-10 $\mu$ m in thickness consisting of Au), a light emitting layer consisting of an organic material layer 1b, and an electrode 1c (e.g. a negative electrode about 10nm-1 $\mu$ m in thickness consisting of sodium) is set. A transparent inorganic oxide base 4 (a transparent glass plate 1-200 $\mu$ m in thickness) having a color filter 3 set thereon is arranged with a prescribed space 6 with the organic EL element 1, and the space between the transparent inorganic oxide base 4 and the support base 2 is sealed by a sealing means (acrylate oligomer or the like). Thus, a multicolor light emitting device having excellent light emitting life and field of view angle characteristic can be stably and efficiently provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3452343

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12383

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 5 B 33/22  
33/10

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/22  
33/10

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 48 頁)

(21)出願番号 特願平8-185400

(22)出願日 平成8年(1996)6月26日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 栄田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

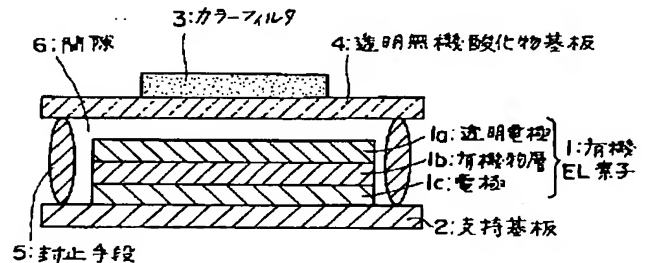
(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 多色発光装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を用いた多色発光装置を提供し、またこの多色発光装置を安定に、効率よく製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 有機EL素子1とカラーフィルタ3との間に、有機EL素子と間隙を保持しながらカラーフィルタ3を配置する透明無機酸化物基板4を配設し、この透明無機酸化物基板4と支持基板2との間で有機EL素子1を封止手段5によって封止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板と、この支持基板上に配設した白色に発光する有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子と、この有機 EL 素子からの発光を透過して異なった可視光を発光し得るようにこの有機 EL 素子の透明電極または電極に対応して配設したカラーフィルタとを備えた多色発光装置において、

前記有機 EL 素子とカラーフィルタとの間に、有機 EL 素子と間隙を保持しながらカラーフィルタを配置する透明無機酸化物基板を配設し、この透明無機酸化物基板と前記支持基板との間で有機 EL 素子を封止手段によって封止してなることを特徴とする多色発光装置。

【請求項 2】 前記カラーフィルタが、前記透明無機酸化物基板上に平面的に分離配置されてなることを特徴とする請求項 1 記載の多色発光装置。

【請求項 3】 前記カラーフィルタ上に、さらに保護層および／または透明基板を配設したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多色発光装置。

【請求項 4】 前記透明無機酸化物基板の板厚が、1～200 μmであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の多色発光装置。

【請求項 5】 前記透明無機酸化物基板が、透明なガラス板であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の多色発光装置。

【請求項 6】 透明支持基板と、その透明支持基板上に平面的に分離配置したカラーフィルタと、そのカラーフィルタの上面または上方に配設した白色に発光する有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子とを有し、そのカラーフィルタのそれぞれが有機 EL 素子からの発光を透過して異なった可視光を発光し得るようにカラーフィルタと有機 EL 素子の透明電極又は電極とを対応して配設した多色発光装置において、

前記カラーフィルタと有機 EL 素子との間に、厚さが 0.01～200 μm の透明な絶縁性無機酸化物層を配設してなることを特徴とする多色発光装置。

【請求項 7】 前記カラーフィルタと透明な絶縁性無機酸化物層との間に、透明な保護層および／または透明な接着層を配設してなることを特徴とする請求項 6 記載の多色発光装置。

【請求項 8】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、透明な絶縁性のガラス板であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の多色発光装置。

【請求項 9】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の多色発光装置。

【請求項 10】 前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜してな

るものであることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の多色発光装置。

【請求項 11】 透明支持基板上に、有機 EL 素子の白色発光を透過して異なった可視光を発光するカラーフィルタを平面的に分離配置し、このカラーフィルタの上面または上方に有機 EL 素子をその透明電極又は電極がカラーフィルタに対応するように配設する多色発光装置の製造方法において、（A）透明支持基板上にカラーフィルタを平面的に分離配置する工程、（B）カラーフィルタ上、およびカラーフィルタが平面的に分離配設された透明支持基板上に、透明な保護層および／または透明な接着層を配設する工程、（C）有機 EL 素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定の、厚さ 1～200 μm の透明な絶縁性のガラス板、または酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、前記透明な保護層または透明な接着層上に接合する工程、および（D）透明電極が形成されたガラス板上に有機 EL 素子の有機物層および電極を順次積層する工程、を有することを特徴とする多色発光装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多色発光装置およびその製造方法に関する。さらに詳しくは各種発光型のマルチカラーまたはフルカラーの薄型ディスプレイに好適に用いられる多色発光装置およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子（以下 EL 素子という）は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体のため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々な EL 素子が提案され、実用化が試みられている。この実用化の一つとして、EL 素子を用いた多色発光装置を挙げることができる。この多色発光装置としては、まず白色発光の EL 素子に三原色（赤、緑、青）のカラーフィルタを設置したもの、が考えられる。

【0003】たとえば第 8 図に示す、基板 2 上に下部電極 1c と透光性の上部電極 1a とによって挟まれた EL 発光層 1b を設け、前記透光性電極 1a を介して取り出された EL 光を、前記透光性電極 1a と対向して透光性基板 8 上に設けられたカラーフィルタ 3 を介して前記透光性基板 8 外に取り出すことを特徴とするカラー EL ディスプレイ装置が開示されている（特開昭 64-40888 号公報）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この装置では、EL（素子）とカラーフィルタが対向すること

により、カラーフィルタから発生する水蒸気、酸素または有機物のモノマー、低分子成分等のガスによって、EL素子の発光寿命が低下することを避けることができなかった。

【0005】一方、無機EL素子のガラス基板の裏面にカラーフィルタを印刷したガラス板を載置する方法が開示されている（特開昭57-119494号公報）。しかし、この方法では、無機EL素子とカラーフィルタとを独立して製造するため、例えば無機EL素子の基板の厚さを厚くしないと（おおよそ700 $\mu$ m以上）、基板のそり、ゆがみの問題が発生し、安定してEL素子を作製することができなかった。しかもその基板を厚くした結果、カラーフィルタとEL素子とのギャップが広がり、多色発光させる場合、所望の発光色以外の発光色が漏れ出て、視野角が著しく低下するという問題があった。

【0006】本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を用いた多色発光装置を提供し、またこの多色発光装置を安定に、効率よく製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本願の第1発明によれば、支持基板と、この支持基板上に配設した白色に発光する有機エレクトロルミネセンス（EL）素子と、この有機EL素子からの発光を透過して異なった可視光を発光し得るようにこの有機EL素子の透明電極または電極に対応して配設したカラーフィルタとを備えた多色発光装置において、前記有機EL素子とカラーフィルタとの間に、有機EL素子と間隙を保持しながらカラーフィルタを配置する透明無機酸化物基板を配設し、この透明無機酸化物基板と前記支持基板との間で有機EL素子を封止手段によって封止してなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0008】また、その好ましい態様として、前記カラーフィルタが、前記透明無機酸化物基板上に平面的に分離配置されてなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0009】また、その好ましい態様として、前記カラーフィルタ上に、さらに保護層および／または透明基板を配設したことを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0010】また、その好ましい態様として、前記透明無機酸化物基板の板厚が、1～200 $\mu$ mであることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0011】また、さらに好ましい態様として、前記無機酸化物基板が透明なガラス板であることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0012】また、本願の第2発明によれば、透明支持基板と、その透明支持基板上に平面的に分離配置したカ

ラーフィルタと、そのカラーフィルタの上面または上方に配設した白色に発光する有機エレクトロルミネセンス（EL）素子とを有し、そのカラーフィルタのそれぞれが有機EL素子からの発光を透過して異なった可視光を発光し得るようにカラーフィルタと有機EL素子の透明電極又は電極とを対応して配設した多色発光装置において、前記カラーフィルタと有機EL素子との間に、厚さが0.01～200 $\mu$ mの透明な絶縁性無機酸化物層を配設してなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0013】また、その好ましい態様として、前記カラーフィルタと透明な絶縁性無機酸化物層との間に、透明な保護層および／または透明な接着層を配設してなることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0014】また、その好ましい態様として、前記透明な絶縁性無機酸化物が、透明な絶縁性のガラス板であることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0015】また、その好ましい態様として、前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0016】また、その好ましい態様として、前記透明な絶縁性無機酸化物が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜してなるものであることを特徴とする多色発光装置が提供される。

【0017】さらに、本願の第3発明によれば、透明支持基板上に、白色に発光する有機EL素子の発光を透過して異なった可視光を発光するカラーフィルタを平面的に分離配置し、このカラーフィルタの上面または上方に有機EL素子をその透明電極又は電極がカラーフィルタに対応するように配設する多色発光装置の製造方法において、（A）透明支持基板上にカラーフィルタを平面的に分離配置する工程、（B）カラーフィルタ上、およびカラーフィルタが平面的に分離配設された透明支持基板上に、透明な保護層および／または透明な接着層を配設する工程、（C）有機EL素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定の、厚さ1～200 $\mu$ mの透明な絶縁性のガラス板、または酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、前記透明な保護層または透明な接着層上に接合する工程、および

（D）透明電極が形成されたガラス板上に有機EL素子の有機物層および電極を順次積層する工程、を有することを特徴とする多色発光装置の製造方法が提供される。本願の第1～第3発明によって、優れた発光寿命を有するとともに、優れた視野角特性を有する有機EL素子を

用いた多色装置を提供することができる。また、この多色発光装置を安定に、効率よく製造する方法を提供することができる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の多色発光装置およびその製造方法の実施の形態を具体的に説明する。本発明の有機EL多色発光装置としては、有機EL素子の白色発光が減衰、散乱されず、効率よくカラーフィルタを透過し、かつ、発光した可視光が減衰、散乱されず、外部へ取り出せる構成であることが必要である。なお、有機EL素子の白色発光領域は、図16のCIE座標に示す。

#### 【0019】1. 多色発光装置（第1発明）

上記観点からすると、本願の第1発明は、具体的には、以下の構成（1）～（3）を挙げることができる。この構成（1）～（3）は、それぞれ図1～図3に示される。

（1）支持基板2／有機EL素子1（電極1c／有機物層1b／透明電極1a）／間隙6／透明無機酸化物基板4／カラーフィルタ3

（2）支持基板2／有機EL素子1（電極1c／有機物層1b／透明電極1a／間隙6／透明無機酸化物基板4／カラーフィルタ3／保護膜7）

（3）支持基板2／有機EL素子1（電極1c／有機物層1b／透明電極1a／間隙6／透明無機酸化物基板4／カラーフィルタ3／透明基板8）

なお、本発明の装置においては、透明無機酸化物基板4と支持基板2をたとえば接着剤で接合した封止手段5によって有機EL素子1を封止している。

#### 【0020】さらに図4に示すように、上記構成

（1）、（2）、（3）において、異なった光を発光するカラーフィルタを平面的に分離配置して、RGB三原色の発光を得ることができる。この場合、透明無機酸化物基板4の板厚は1μm以上200μm以下が好ましい。また、各カラーフィルタの間に漏れ光を防止して多色発光の視認性を高めるために、ブラックマトリックス9を配置してもよい（図5）。

【0021】以下、本願の第1発明の、多色発光装置を各構成要素ごとに具体的に説明する。なお、この構成要素に用いられる材料は必要最小限のものを記載するものであり、これに限定されるものではない。

#### 【0022】1. 有機EL素子

本発明に用いられる有機EL素子においては、有機化合物層として、再結合領域および発光領域を少なくとも有するものが用いられる。この再結合領域および発光領域は、通常発光層に存在するため、本発明においては、有機化合物層として発光層のみを用いてもよいが、必要に応じ、発光層以外に、たとえば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層なども用いることができる。

【0023】次に本発明に用いられる有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、これに限定されるものではない。

（1）透明電極（たとえば陽極）／発光層／電極（たとえば陰極）

（2）透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電極（陰極）

（3）透明電極（陽極）／発光層／電子注入層／電極（陰極）

10 （4）透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極（陰極）

（5）透明電極（陽極）／有機半導体層／発光層／電極（陰極）

（6）透明電極（陽極）／有機半導体層／電子障壁層／発光層／電極（陰極）

（7）透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／付着改善層／電極（陰極）

などの構造を挙げることができる。これらの中で、通常（4）の構成が好ましく用いられる。

#### 20 【0024】①透明電極（たとえば陽極）

透明電極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。透明電極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で、薄膜を形成させることにより作製することができる。このように発光層からの発光を透明電極から取り出す場合、透明電極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、透明電極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。透明電極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、10～200nmの範囲が好ましい。

30

#### 【0025】②発光層

本発明に用いられる発光層としては、特に制限はないが下記のものを挙げることができる。

（1）有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（ヨーロッパ公開特許第0390551号公報）

40

（2）（1）と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）

（3）二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）

（4）発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）

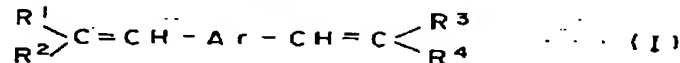
50

（5）青色発光体（蛍光ピーク380nm～480nm）と緑色発光体（480nm～580nm）とを積層

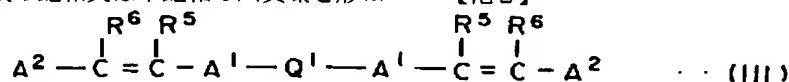
させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）

（6）青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）

中でも、（5）の構成のものが好ましく用いられる。たとえば固体状態で蛍光ピーク波長が380nm以上480nm未満である有機化合物を含有する第一発光層と、固体状態の蛍光ピーク波長が480nm以上580nm未満である有機化合物を含有する第二発光層とが透明電極または陽極側から順次積層された積層構造からなり、かつ溶液状態での蛍光ピーク波長が580nm以上650nm以下である有機化合物を、有機化合物層の少なくとも一層に、その層を形成する有機化合物に対して0.1～10モル%の割合で含有させたものを挙げることができる。ここで 第一発光層に用いる有機化合物は、特に限定されず、例えば特開平3-231970号公報※



【0027】〔式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換もしくは無置換の芳香族複素環式基、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のピリジル基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $R^1 \sim R^4$  は同一でも、また互いに異なってもよく、 $R^1$  と  $R^2$  及び  $R^3$  と  $R^4$  は互いに置換している基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形※



【0029】〔式中、 $A^1$  は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。 $A^2$  は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。 $R^5$  及び  $R^6$

※あるいは国際公開特許WO92/05131号公報、特願平5-170354号明細書、特願平5-129438号明細書に記載されている有機化合物の中で、上記第一発光層の蛍光条件を満足するものが挙げられる。好ましいものとしては、特開平3-231970号公報、国際公開特許WO92/05131号公報、特願平5-170345号明細書に記載されている上記第一発光層の蛍光条件を満たすものと、特願平5-129438号明細書に記載されている適当な化合物との組合せ、さらには後述する正孔注入輸送層に用いる化合物のなかで、上記第一発光層の蛍光条件を満足するものを挙げることができる。次に、特開平3-231970号公報、国際公開特許WO92/05131号公報に記載されている上記第一発光層の蛍光条件を満たす化合物としては、前記一般式（I）

【0026】

【化1】

※成してもよい。 $Ar$  は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。なお、置換基は前記と同じである。また、アリーレン基の置換基同士が結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。但し、 $Ar$  が無置換フェニレンの場合、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕で表されるジスチリルアリーレン系化合物、一般式（II）



〔式中、 $A$  及び  $B$  は、それぞれ上記一般式（I）で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、 $Q$  は共役系を切る二価基を示す。〕で表される芳香族メチリデン化合物及び一般式（III）

【0028】

【化2】

$R^5$  は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、 $R^5$ 、 $R^6$  は同一でも異なってもよ

い。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基であり、該置換基は単一でも複数でもよい。 $R^5$  の各置換基は  $A^1$  と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様に  $R^6$  の各置換基は  $A^2$  と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、 $Q^1$  は前記と同じである。] で表される芳香族メチリデン化合物が挙げられる。

【0030】ここで、一般式 (I) 中の  $R^1 \sim R^4$  は前述の如く同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基 (メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基)、炭素数 1～6 のアルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、炭素数 1～8 のアラルキル基 (ベンジル基、フェネチル基等、炭素数 6～18 のアリール基 (フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等)、シクロヘキシル基、芳香族複素環式基 (ピリジル基、キノリル基)、炭素数 6～8 のアリールオキシ基 (フェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等) を示す。

【0031】また、 $R^1 \sim R^4$  は、これらに置換基の結合したものでよい。即ち、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ置換基含有フェニル基、置換基含有アラルキル基、置換基含有シクロヘキシル基、置換基含有ビフェニル基、置換基含有ナフチル基を示す。ここで、置換基は炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 7～18 のアラルキル基、炭素数 6～18 のアリールオキシ基、炭素数 1～6 のアシル基、炭素数 1～6 のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数 6～20 のアリールカルボニル基、炭素数 6～20 のアリールオキシカルボニル基、炭素数 1～6 のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子であり、複数置換されていてもよい。したがって、例えば、置換基含有アラルキル基は、アルキル基置換アラルキル基 (メチルベンジル基、メチルフェネチル基等)、等)、アリールオキシ基置換アラルキル基 (フェノキシベンジル基、ナフチルオキシアルコキシ基置換アラルキル基 (メトキシベンジル基、エトキシフェネチル基等)、アリールオキシ基置換アラルキル基 (フェノキシベンジル基、ナフチルオキシフェネチル基等)、フェニル基置換アラルキル基 (フェニルフェネチル基等)、上記置換基含有フェニル基は、アルキル基置換フェニル基 (トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基など)、アルコキシ基置換フェニル基 (メトキシフェニル基、エトキシフェニル基など) アリールオキシ基置換フェニル基 (フェノキシフェニル基、ナフチルオキシフェ

ニル基等) あるいはフェニル基置換フェニル基 (つまり、ビフェニル基) である。また、置換基含有シクロヘキシル基は、アルキル基置換シクロヘキシル基 (メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等)、アルコキシ基置換シクロヘキシル基 (メトキシシクロヘキシル基、エトキシシクロヘキシル基等) あるいはアリールオキシ基置換シクロヘキシル基 (フェノキシシクロヘキシル基、ナフチルオキシシクロヘキシル基)、フェニル基置換シクロヘキシル基 (フェニルシクロヘキシル基) である。置換基含有ナフチル基は、アルキル基置換ナフチル基 (メチルナフチル基、ジメチルナフチル基等)、アルコキシ基置換ナフチル基 (メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等) あるいはアリールオキシ基置換ナフチル基 (フェノキシナフチル基、ナフチルオキシナフチル基)、フェニル基置換ナフチル基 (フェニルナフチル基) である。

【0032】上記  $R^1 \sim R^4$  としては、上述したもののうち、それぞれ炭素数 1～6 のアルキル基、アリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基が好ましい。これらは置換あるいは無置換のいずれでもよい。また、 $R^1 \sim R^4$  は同一でも、また互いに異なってもよく、 $R^1$  と  $R^2$  及び  $R^3$  と  $R^4$  は互いに置換している基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。

【0033】一方、一般式 (I) 中の  $A^r$  は置換もしくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基を表し、置換もしくは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基、*p*-テルフェニレン基、ナフチレン基、ターフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、フェナレンジイル基等のアリーレン基であり、無置換でも置換されていてもよい。又、メチリデン (=C=CH-) の結合位置はオルト、メタ、パラ等どこでもよい。但し、 $A^r$  が無置換フェニレンの場合、 $R^1 \sim R^4$  は炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 7～18 のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。置換基はアルキル基 (メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等)、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*t*-ペンチルオキシ基)、アリールオキシ基、(フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アシル基 (ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等)、アシルオキシ基、アラルキル基 (ベンジル基、フェネチル基等)、フェニル基、水酸基、カルボキシル基、アニリ



## 11

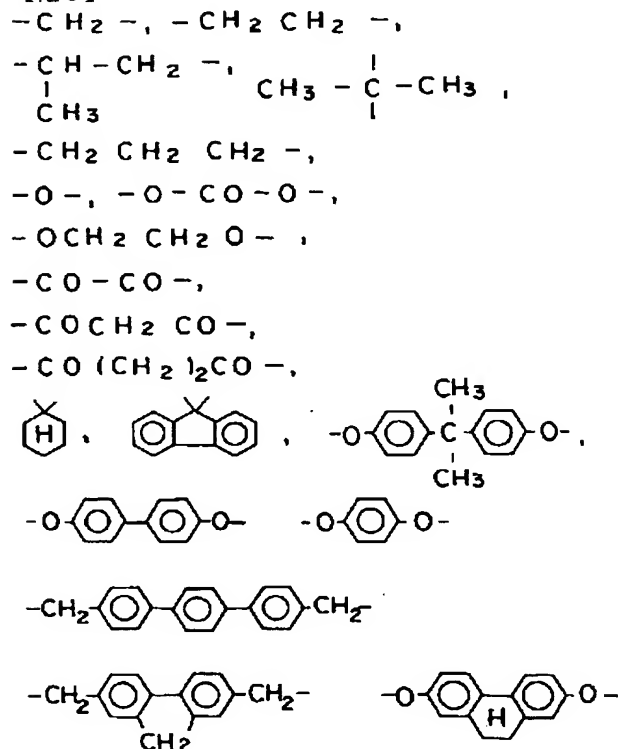
ノカルボニル基、カルバモイル基、アリールオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子であり、単一置換でも複数置換されていてもよい。

【0034】前記一般式(1)で表されるメチリディン芳香族化合物は、1分子中に2つのメチリディン(=C=C<sub>H</sub>-)基を有し、このメチリディン基の幾何異性によって、4通りの組合せ、すなわち、シス-シス、トランス-シス、シス-トランス及びトランス-トランスの組合せがある。本発明に用いられるEL素子における第一発光層は、それらのいずれのものであってもよい、幾何異性体の混合したものでよい。特に好ましくは、全てトランス体のものである。また、上記置換基は、置換基の間で結合し、置換、無置換の飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。

【0035】一般式(II)におけるA及びBは、それぞれ上記一般式(I)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよいものである。ここで、一般式(II)におけるQは共役系を切る二価基を示す。ここで、共役とは、 $\pi$ 電子の非極在性によるもので、共役二重結合あるいは不對電子又は孤立電子対によるものも含む。Qの具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

【0036】

【化3】



【0037】このように共役系を切る二価の基を用いる

## 12

理由は、上記で示される A あるいは B（即ち、一般式

(I)の化合物)を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(II)で表される化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬようにするためである。つまり、一般式(I)又は一般式(II)で表される第一発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切り二価基で接続するとガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることができ、発光均一性を向上させている。更に、共役系を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。

【00038】また、一般式(III)中のA<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基、A<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基(フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等)又は一価の芳香族複素環式基を示す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1~10のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等)、炭素数7~20のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)又は炭素数1~10のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)を示す。なお、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基であり、該置換基は単一でも複数でもよい。R<sup>5</sup>の各置換基はA<sup>1</sup>と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR<sup>6</sup>の各置換基はA<sup>2</sup>と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、上記と同様に共役を切る二価基を表す。さらに、該A<sup>1</sup>の結合はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。さらに、本発明において、上記の一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で表される有機化合物は、CIE色度座標における青紫、紫青、青、緑青もしくは青緑の発光を呈する化合物であることが必要である。具体的には、下記のものを挙げることができる。

【0039】

【化 4】

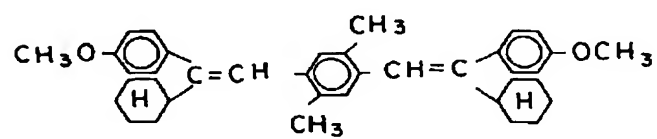
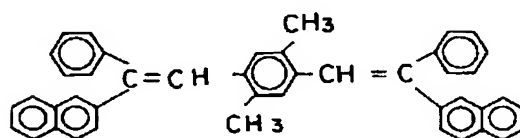
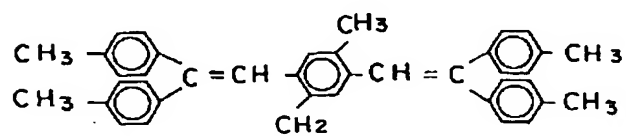
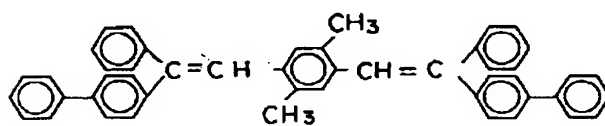
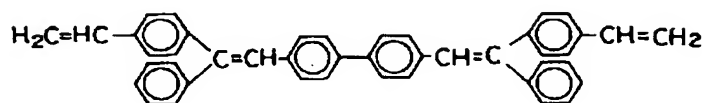
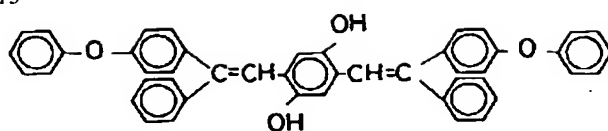


(8)

特開平 10-12383

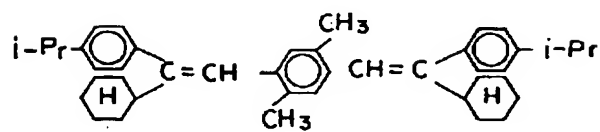
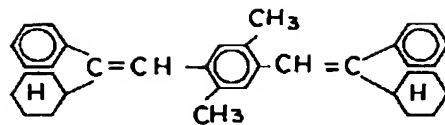
13

14

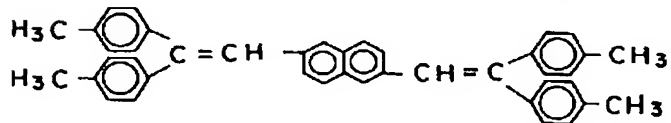
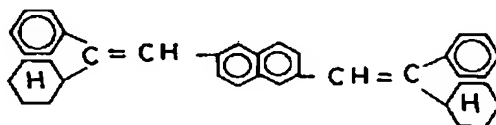
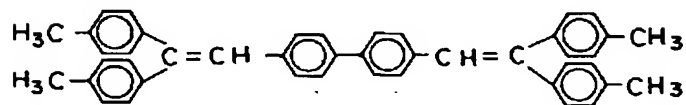
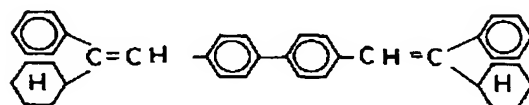
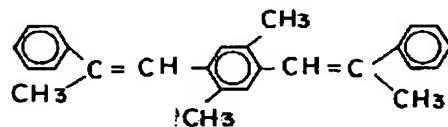


【0040】

【化5】



i-pr : イソプロピル基, 以下同様

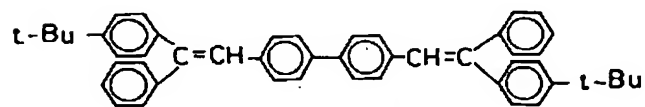
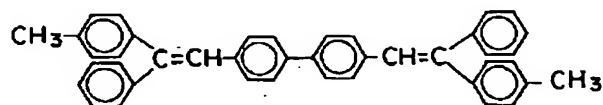
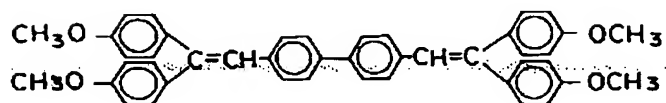
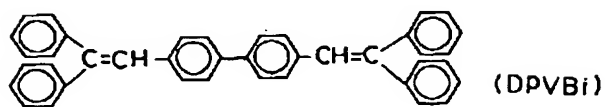
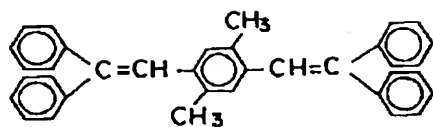


【0041】

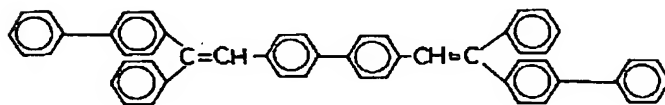
30 【化6】

17

18



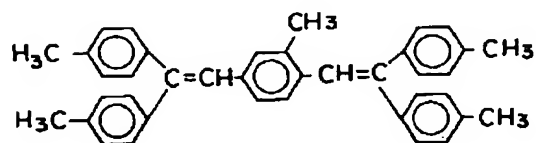
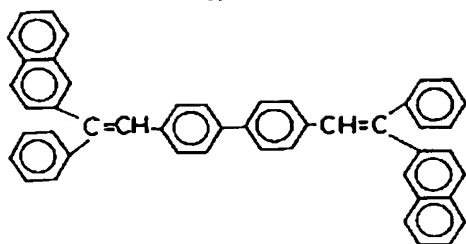
t-Bu: t-ブチル基, 以下同様



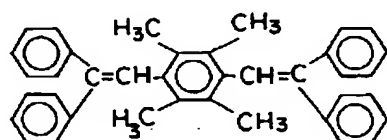
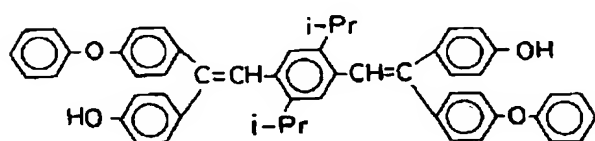
【0042】

【化7】

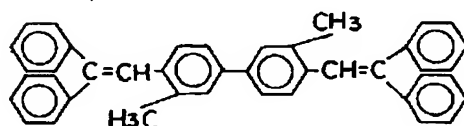
\*【0043】  
【化8】



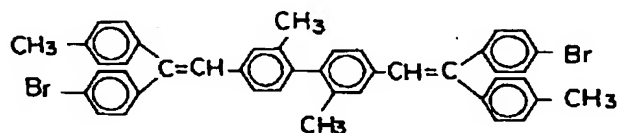
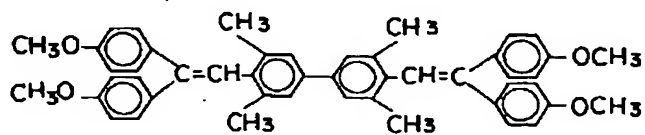
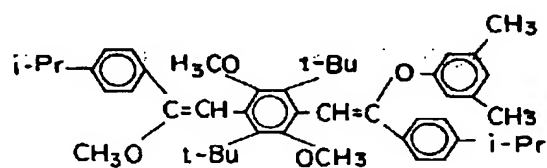
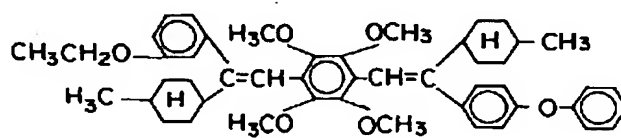
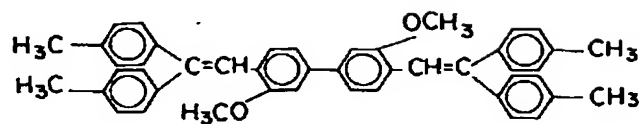
10



20

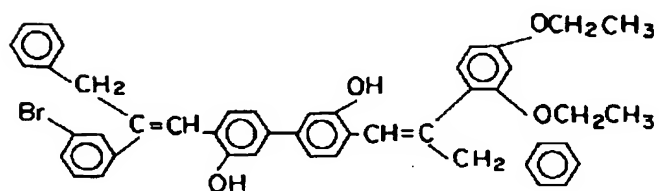
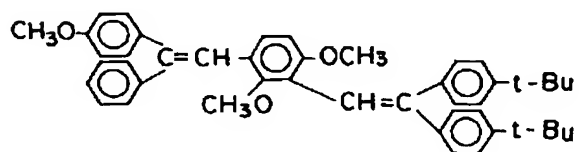
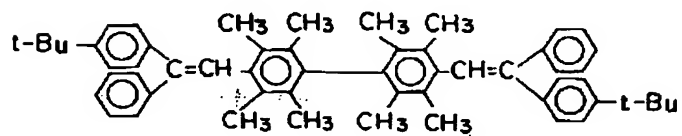
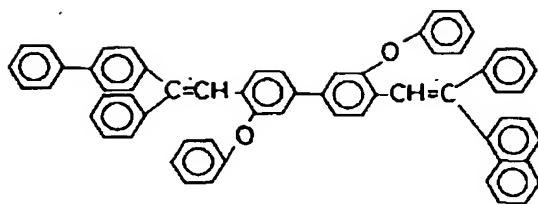


\*



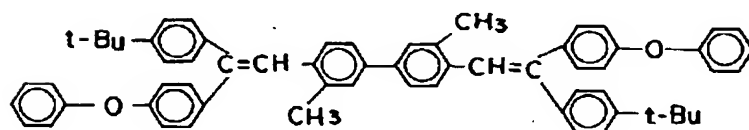
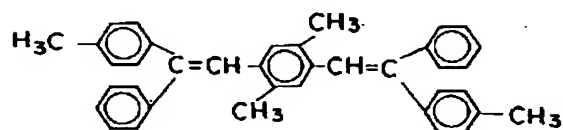
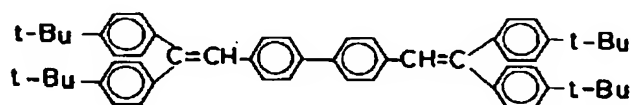
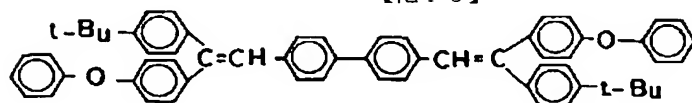
50 【化9】

【0044】



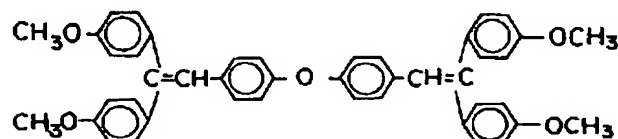
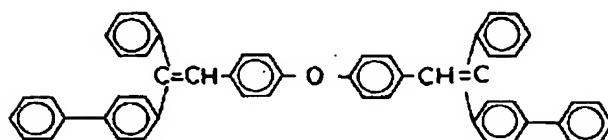
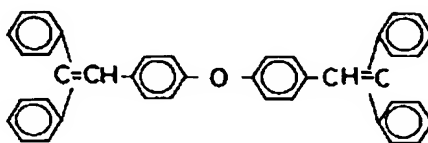
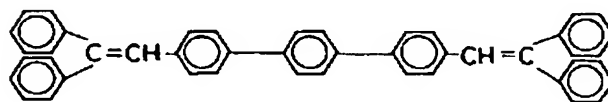
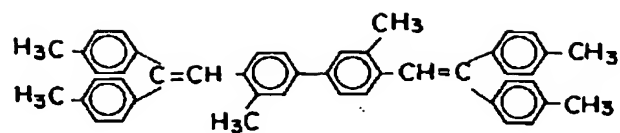
【0045】

【化10】



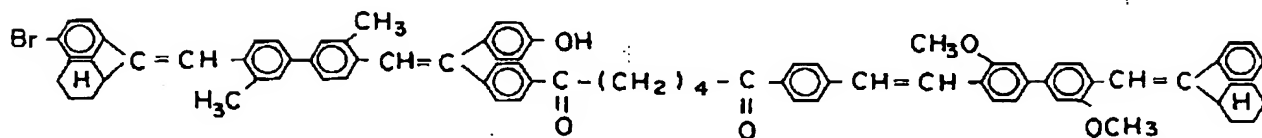
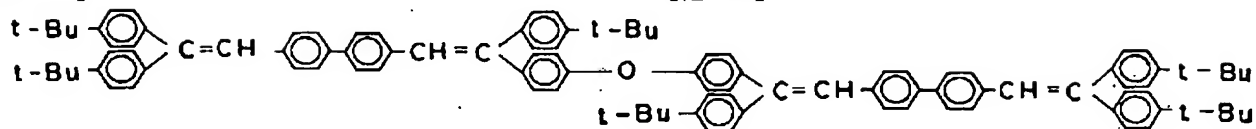
【0046】

【化11】



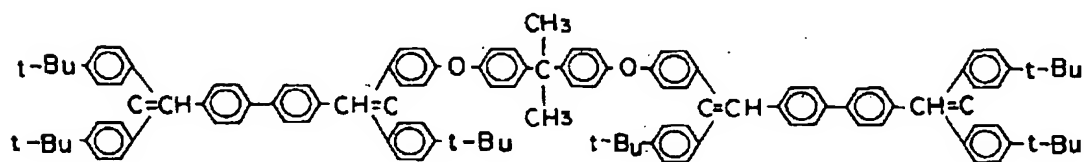
【0047】

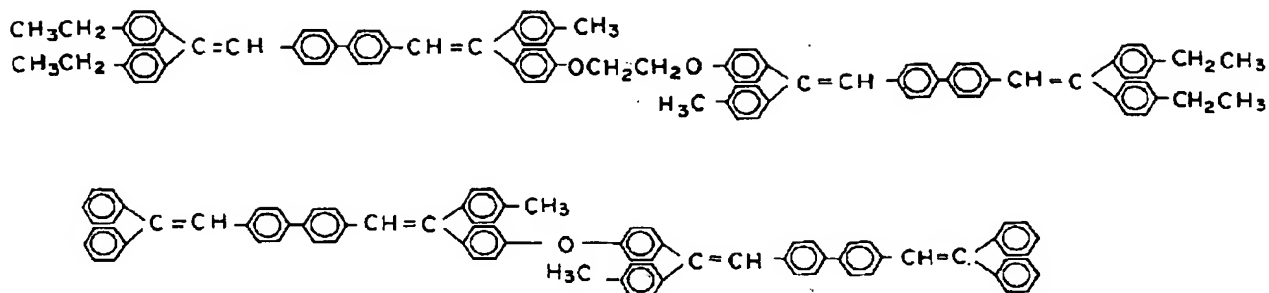
【化12】



【0048】

【化13】

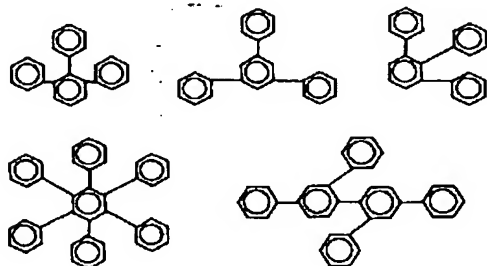




他の有機化合物としては、下記に示すものが挙げられる。

【0049】

【化14】

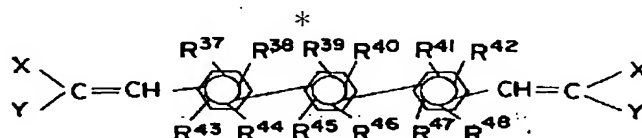


\*【0050】また、特願平5-170354号明細書に記載されている上記第一発光層の蛍光条件を満たす化合物としては、一般式 (XI)

【0051】

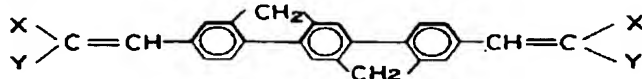
【化15】

20



【0052】〔式中、 $R^{37} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。但し、 $R^{37} \sim R^{48}$ のうち少なくとも1つは炭素数1～6のアルキル基である。また、 $R^{38}$ と $R^{39}$ 、 $R^{40}$ と $R^{41}$ 、 $R^{44}$ と $R^{45}$ 、 $R^{46}$ と $R^{47}$ は、互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。X及びYはそれぞれ独立に置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。XとYは置換基と結合して置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは六員環を形成してもよい。ここで、置換基としては炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。〕で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を挙げることができる。

【0053】ここで、一般式 (XI) において、 $R^{37} \sim R^{48}$



【0055】 $R^{46}$ と $R^{47}$ で飽和六員環を形成する場合は、下記のもの挙げられる。

※ $R^{48}$ は、それぞれ独立に水素原子あるいはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基を示す。但し、 $R^{37} \sim R^{48}$ のうち少なくとも1つは炭素数1～6のアルキル基であり、特にメチル基又はエチル基が好ましい。また、 $R^{38}$ と $R^{39}$ 、 $R^{40}$ と $R^{41}$ 、 $R^{44}$ と $R^{45}$ 、 $R^{46}$ と $R^{47}$ は、互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環又は飽和もしくは不飽和の六員環を形成してもよい。飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を有するスチリル化合物の例としては、 $R^{38}$ と $R^{39}$ 、及び $R^{46}$ と $R^{47}$ が飽和五員環を形成する場合は、下記に示すものが挙げられる。

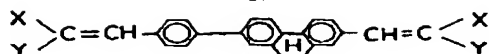
【0054】

【化16】

【0056】

50 【化17】



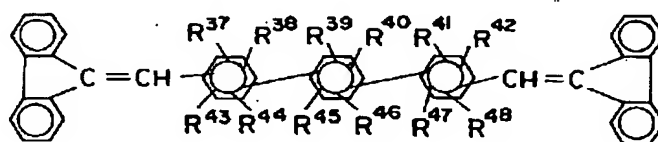


【0057】X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基など炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチ

\*ルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基など炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子が挙げられる。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、XとYは置換基と結合して置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を有するスチリル化合物の例としては、XとYが飽和五員環を形成する場合は、下記に示すものが挙げられる。

【0058】

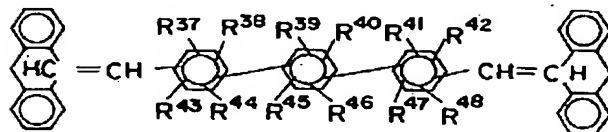
【化18】



【0059】XとYが飽和六員環形成する場合は、

【0060】

【化19】



※【0061】などが挙げられる。

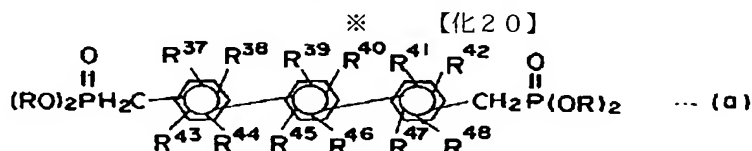
【0062】上記一般式(XI)で表されるスチリル化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。具体的には、次の2つの方法が挙げられる。

方法1

一般式(a)

【0063】

【化20】



【0064】〔式中、Rは炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示し、R<sup>37</sup>～R<sup>48</sup>は前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

【0065】

【化21】



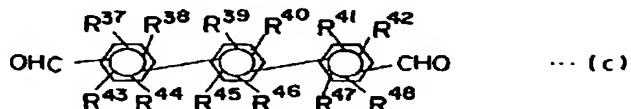
【0066】〔式中、X、Yは前記と同じである。〕で表されるカルボニル化合物を塩基存在下で縮合する方法(Witting反応又はWitting-Horner反応)により合成することができる。

方法2

一般式(c)

【0067】

【化22】



【0068】〔式中、R<sup>37</sup>～R<sup>48</sup>は前記と同じである。〕で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)

40 【0069】

【化23】



【0070】〔式中、R、X、Yは前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法(Witting反応又はWitting-Horner反応)により合成することができる。

50 【0071】この合成で用いる反応溶媒としては、炭水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的に

は、メタノール；エタノール；イソプロパノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシエタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレン；ジメチルスルホキシド；N, N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。また、縮合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、*n*-ブチルリチウム、*n*-ブチルリチウムメチラート、カリウム-*t*-ブトキシドなど\*

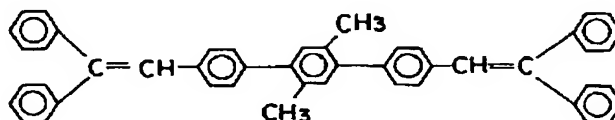
\*が好ましく、特に *n*-ブチルリチウム、カリウム-*t*-ブトキシドが好ましい。反応温度は、用いる反応原料の種類などにより異なり、一義的に定めることはできないが、通常は0℃～約100℃までの広範囲を指定できる。特に好ましくは0℃～室温の範囲である。

【0072】以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)～(26)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

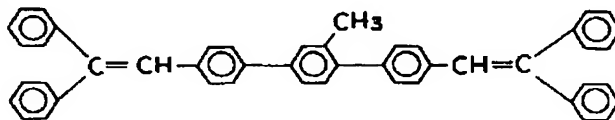
【0073】

【化24】

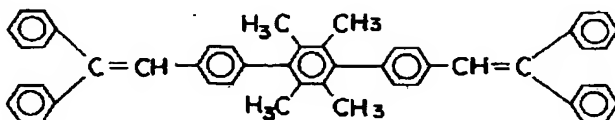
(1)



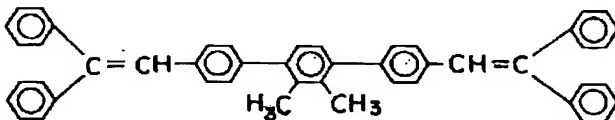
(2)



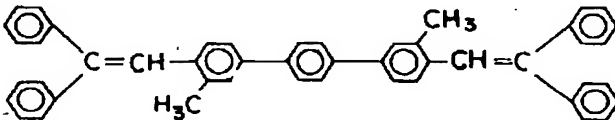
(3)



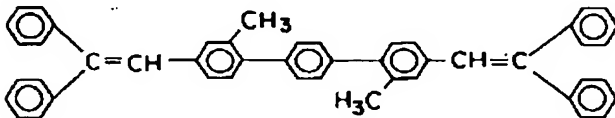
(4)



(5)

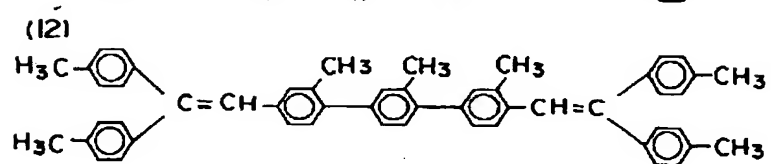
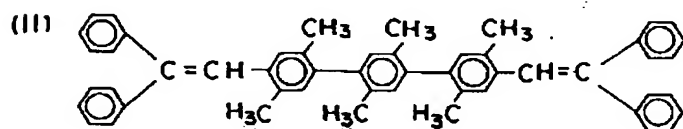
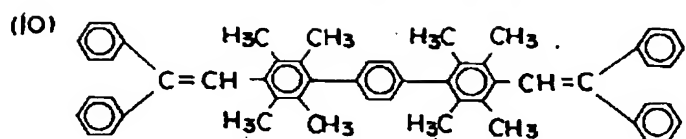
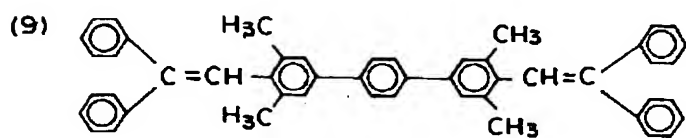
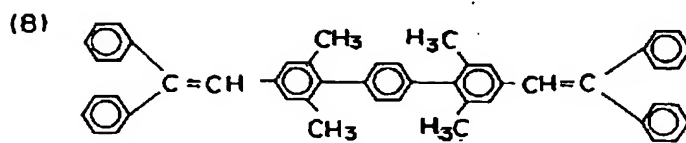
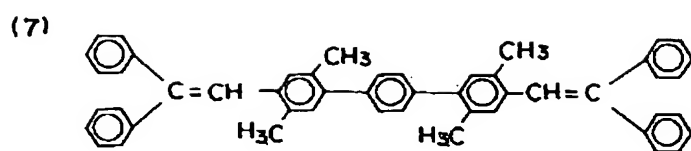


(6)



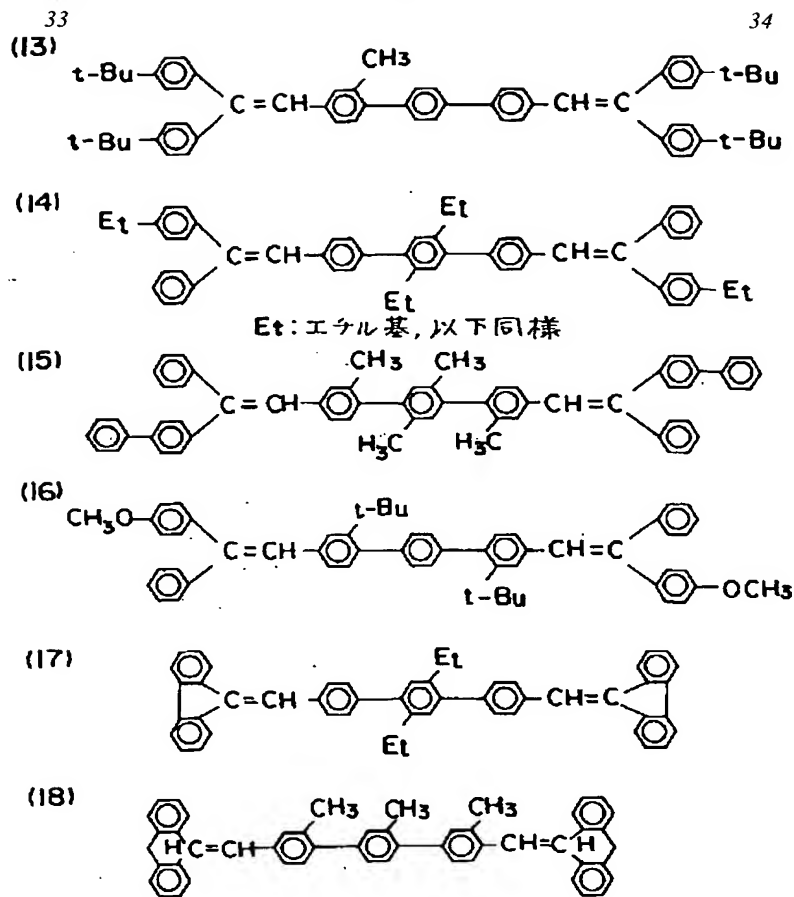
【0074】

【化25】



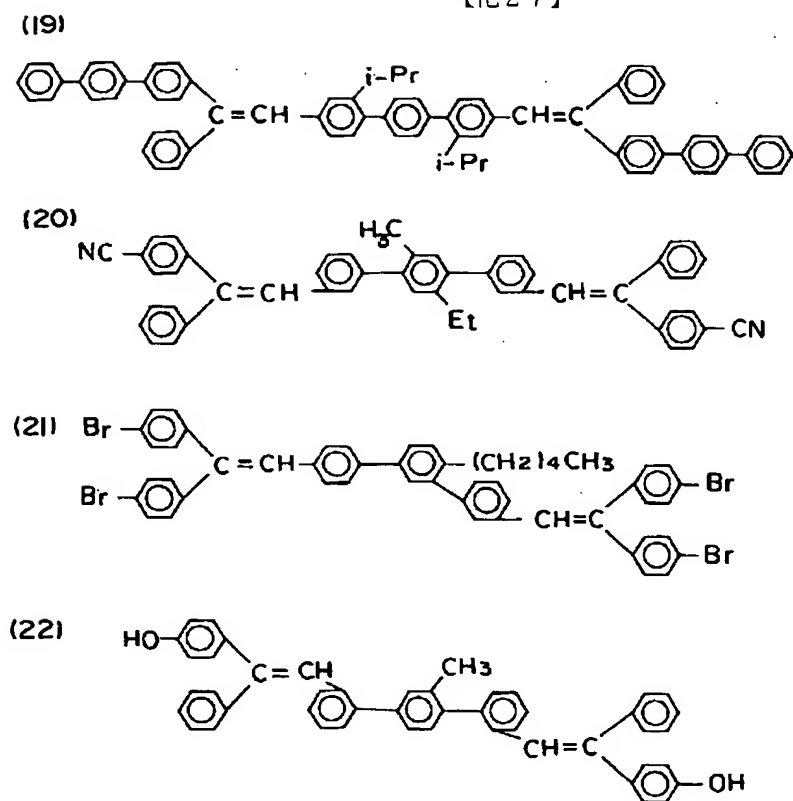
【0075】

30 【化26】



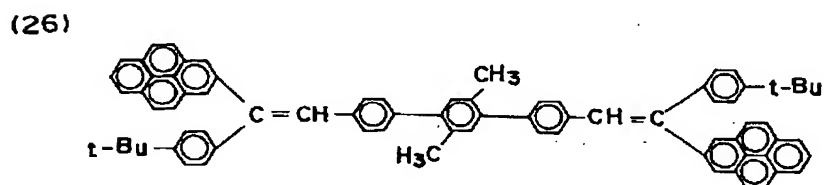
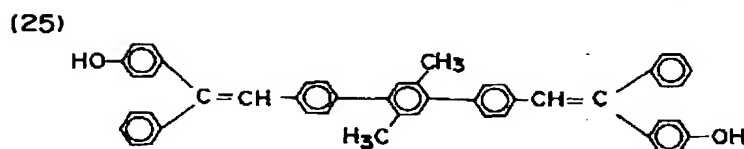
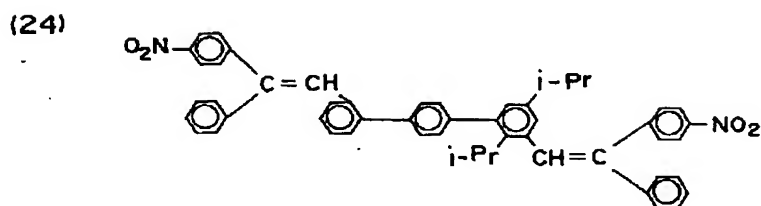
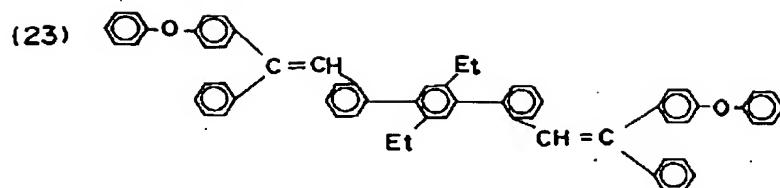
【0076】

【化27】



【0077】

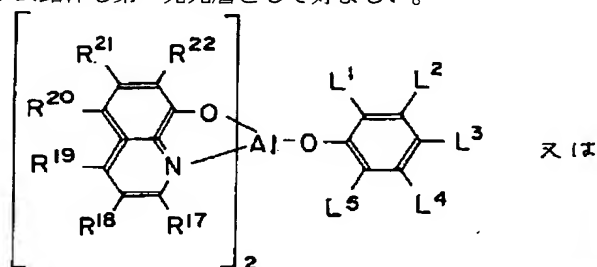
【化28】



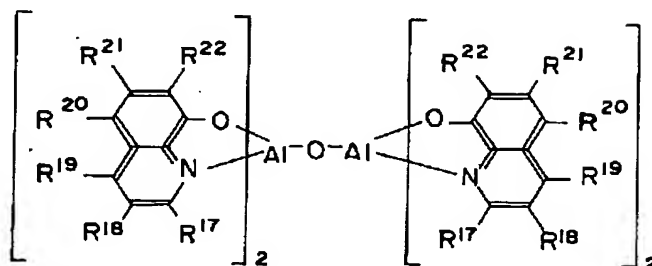
【0078】その他、下記構造式に示すようなアルミニウム錯体も第一発光層として好ましい。

\* 【0079】

\* 【化29】



又は

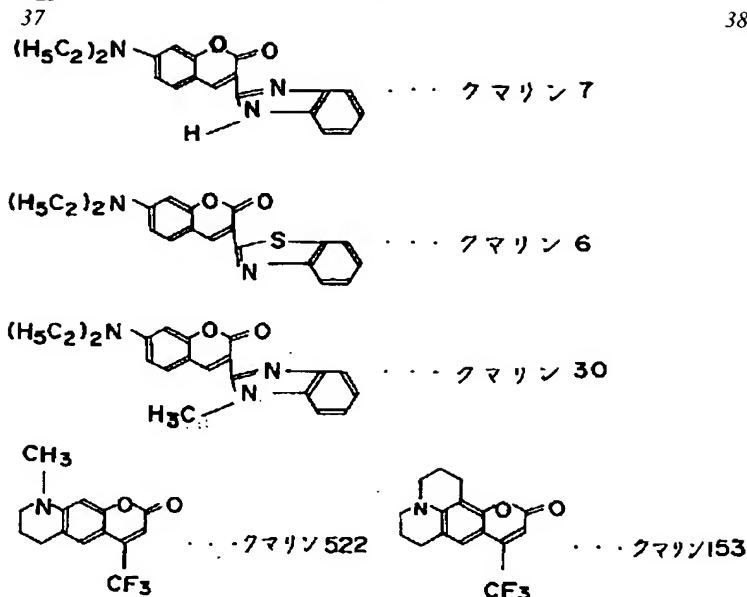


【0080】【式中、 $R^{17} \sim R^{19}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基等のアルキル基、 $R^{20} \sim R^{22}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\alpha$ -ハロアルキル基、 $\alpha$ -ハロアルコキシ基、アミド基、カルボニル基、スルフォニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アリル基等を示す。また、 $L^1 \sim L^5$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~12の炭化水素基を示し、 $L^1$ と $L^2$ 、 $L^2$ と $L^3$ は互いに結合して芳香環を形成していてもよい。】等が挙げられる。

【0081】一方、第二発光層に用いられる、固体状態の蛍光ピーク波長が480nm以上580nm未満である有機化合物については、特に制限はなく、例えばヨーロッパ公開特許第0281381号公報に記載されているレーザー色素として用いられるクマリン誘導体が挙げられる。具体的には、

【0082】

【化30】

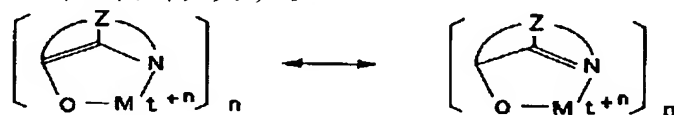


【0083】などである。さらに、特開平3-231970号公報あるいは特願平2-279304号明細書に記載されている有機化合物中で上記第二発光層の蛍光条件を満足するものが挙げられる。さらに、好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）の\*

\*キレートを含む金属キレートオキサノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキサノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0084】

【化31】



【0085】〔式中、Mtは金属を表し、nは1~3の整数であり、且つ、Zはその各々の位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。〕ここで、Mtで表される金属は、一価、二価又は三価の金属とすることができるものであり、例えばリチウム、ナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属、ホウ素又はアルミニウム等の土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価又は三価の金属はいずれも使用することができる。

【0086】また、Zは少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾール又はアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下に維持することが好ましい。

【0087】さらに、具体的にキレート化オキサノイド化合物を例示すると、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alqと略記する）、ビス（8-キノリノール）マグネシウム、ビス（8-キノリノール）亜

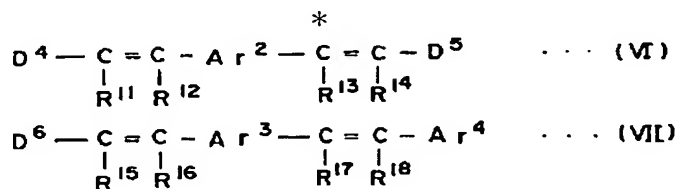
鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノール）亜鉛、ビス（ベンゾ-8-キノリノール）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノール）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス（5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノール）アルミニウム、トリス（7-プロピル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）ベリリウム、ビス（2-メチル-8-ベリリウム）などがある。

【0088】本発明に用いられる白色有機EL素子においては、第一発光層に青色蛍光体を含有させてもよい。青色蛍光体は溶液状態での蛍光ピーク波長が380nm以上480nm未満である有機化合物であれば特に制限はない。特願平5-129438号明細書に記載されているスチルベン誘導体、ジスチルアレーン誘導体及びトリススチルアレーン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種を含有させるのが好ましい。該スチルベン

誘導体とは、少なくとも2つの芳香族環を有し、これら芳香族環をビニル基又は置換されたビニル基により結合して構成され、かつ上記芳香族環又はビニル基のいずれかに電子供与性基を有する化合物である。ジスチルルアリーレン誘導体とは、1つのアリーレン基に2つの芳香族環がビニル基又は置換ビニル基を介して結合し、かつ電子供与性基を有する化合物である。トリススチルルアリーレン誘導体とは、1つの三価の芳香族環基に3つの芳香族環がビニル基又は置換ビニル基を介して結合し、かつ電子供与性基を有する化合物である。電子供与性基を分子骨格に有する前記誘導体において該電子供与性基とは、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基及び炭素数1～30の炭化水素基を有するアミノ基を示す。上記誘導体において、特に好ましいものは下記一般式(IV)～(X)で表される化合物であり、(IV)及び(V)はスチルベン誘導体、(VI)及び(VII)はジスチルルアリーレン誘導体、(VIII)～(X)はトリススチルルアリーレン誘導体を表す。

【0089】

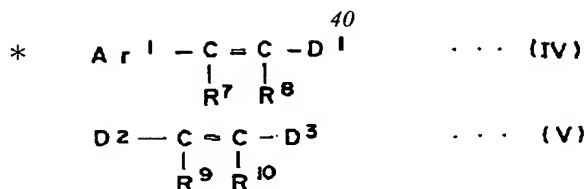
【化32】



【0092】〔式中、Ar<sup>2</sup> 及びAr<sup>3</sup> は、それぞれ独立に炭素数6～20のアリーレン基を示し、Ar<sup>4</sup> は炭素数6～20のアリール基を示す。R<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、Ar<sup>2</sup>～Ar<sup>4</sup>、R<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアラルキル基又は

(21)

特開平10-12383



【0090】〔式中、Ar<sup>1</sup> は炭素数6～20のアリール基を示す。R<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。D<sup>1</sup>～D<sup>3</sup> は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。ここで、Ar<sup>1</sup>、R<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアラルキル基又は炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、この置換基が互いに結合し、飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。〕

【0091】

20 【化33】

炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの置換基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。D<sup>4</sup>～D<sup>6</sup> は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。〕

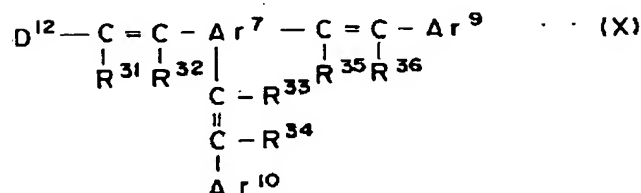
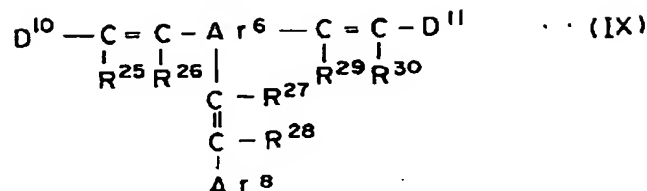
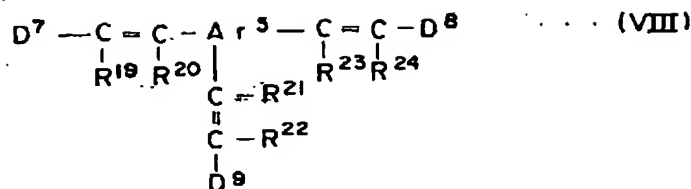
【0093】

【化34】



41

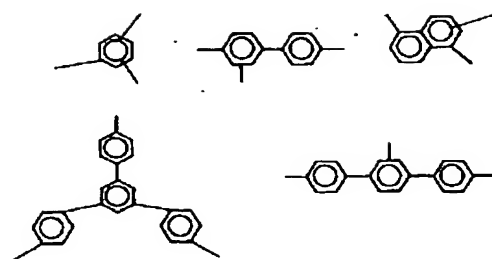
42



【0094】〔式中、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^7$  は、それぞれ独立に炭素数6～24の三価の芳香族環基を示し、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数6～20のアリール基を示す。 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。 $\text{D}^7 \sim \text{D}^{12}$ は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。ここで、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^7$ 、 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアラルキル基、炭素数6～10のアリールアルキル基又は炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの置換基が互いに結合し、飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。〕上記一般式 (IV) ～ (X) におけるアリール基としては、好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、ターフェニル基、アントラニル基、トリル基、キシリル基、スチルベニル基、チエニル基、ピチエニル基、チオフェン基、ピチオフェン基、ターチオフェン基などが挙げられる。アリレン基としては、好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基、スチルベニレン基、チエニレン基、ピチエニレン基などが挙げられる。三価の芳香族環基としては、好ましくは、下記に示すものが挙げられる。

【0095】

【化35】



20

30

40

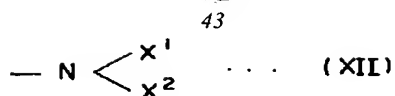
【0096】また、上記置換基であるアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブトキシ基、ペンチルオキシ基などが挙げられ、炭化水素基を有するアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などが挙げられる。前記一般式 (IV) ～

(X) における  $\text{D}^1 \sim \text{D}^{12}$  は、電子供与性基で置換された炭素数1～20のアリール基、又は炭素数10～30の縮合多環族基である。ここで、電子供与性基とは、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～30の炭化水素基を有するアミノ基が挙げられ、特に好ましくは炭素数1～30の炭化水素基を有するアミノ基が挙げられる。このアミノ基としては、一般式 (XII)

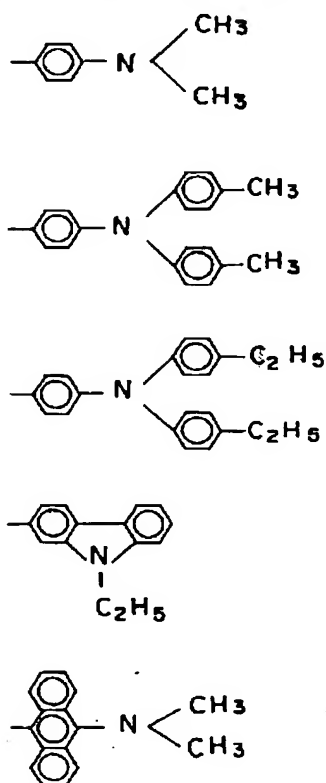
【0097】

50

【化36】



【0098】〔式中、 $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアラルキル基を示し、互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成してもよい。また、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  には、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基、炭素数 6～10 のアリールオキシ基又は炭素数 6～10 のアルコキシ基が置換してもよい。さらに、一般式 (XII) で表されるアミノ基に置換するアリール基としての  $\text{X}^1$  と  $\text{X}^2$  が互いに結合した含窒素芳香族環基となってもよい。〕で表されるものが挙げられる。上記電子供与性基としては、例えば \*

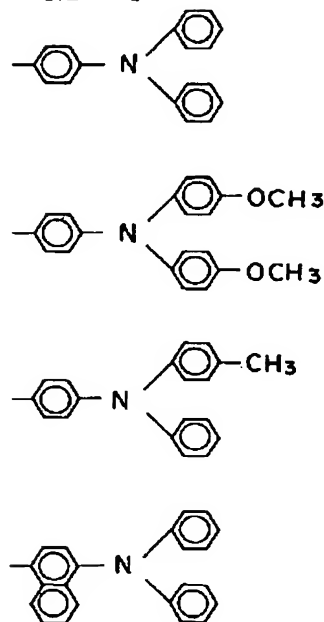


【0100】

\*フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルイルオキシ基などのアリールオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブチルオキシ基、ペンチルオキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルエチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルイルアミノ基などの炭化水素基を有するアミノ基などが挙げられる。また、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^{12}$  の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

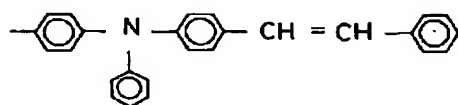
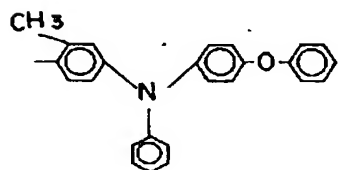
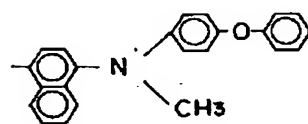
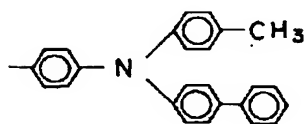
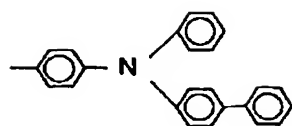
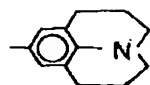
【0099】

【化37】

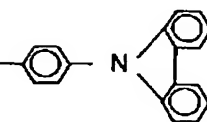
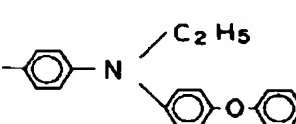
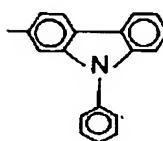
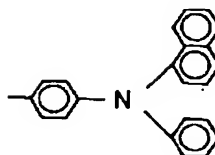
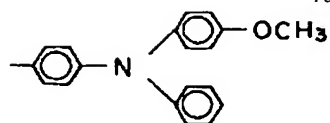


【化38】

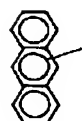
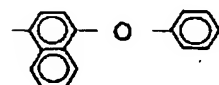
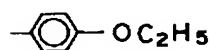
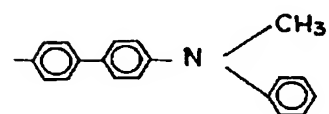
45



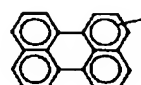
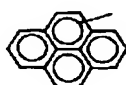
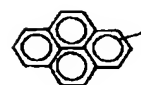
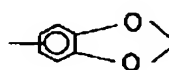
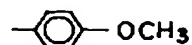
46



【0101】



【化39】

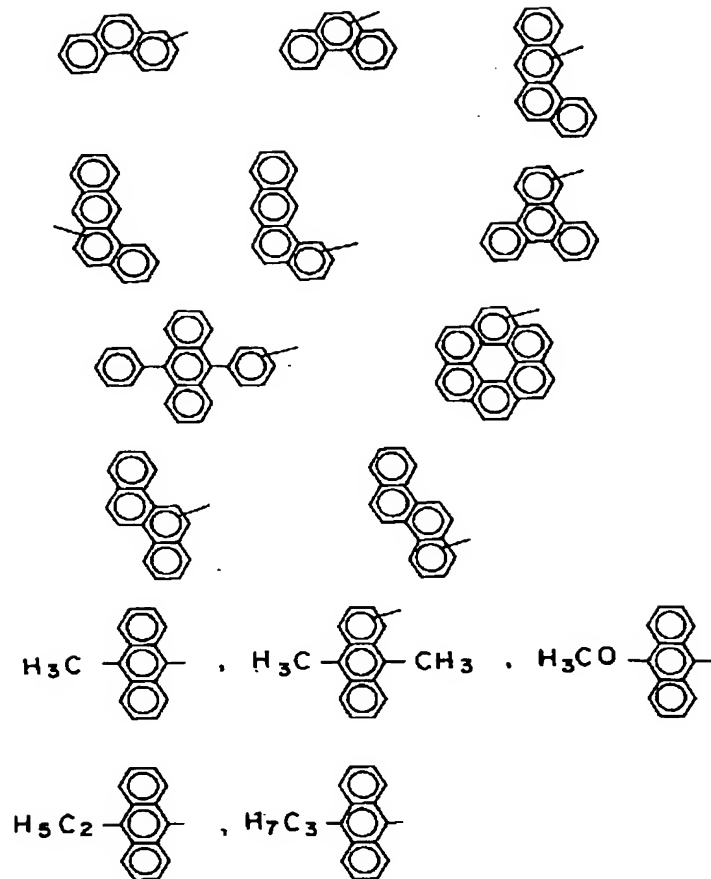


【0102】

【化40】

47

48



【0103】上記一般式 (IV) ~ (X) で表される化合物の具体例としては、下記のものが挙げられる。

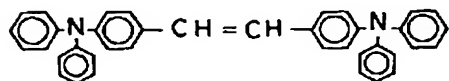
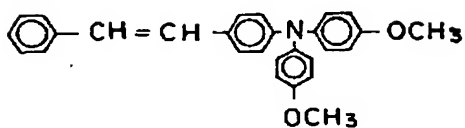
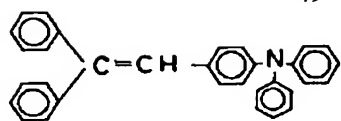
【0104】

【化41】

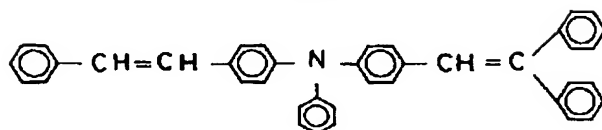
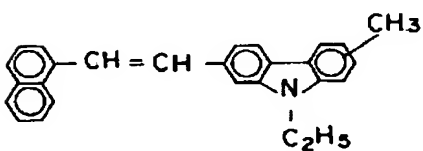
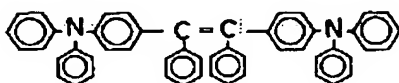
30

49

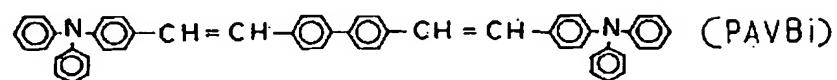
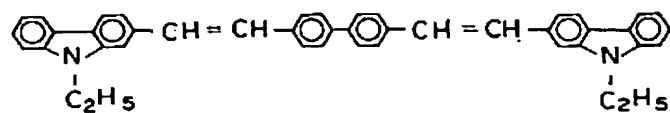
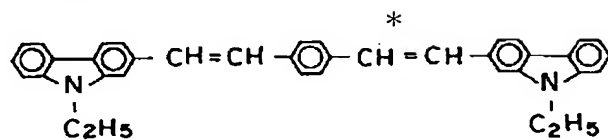
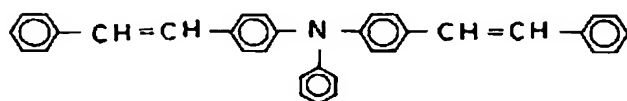
\*【0105】  
【化42】



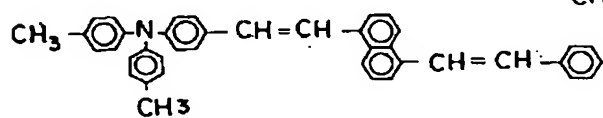
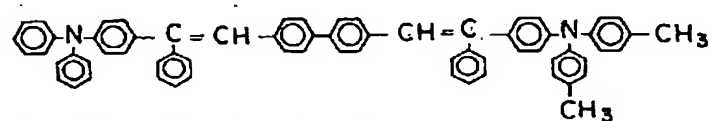
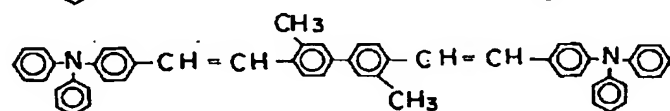
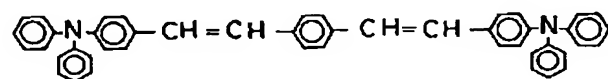
10



20

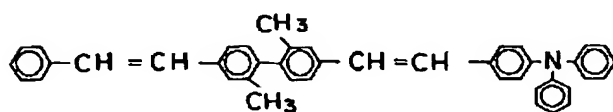
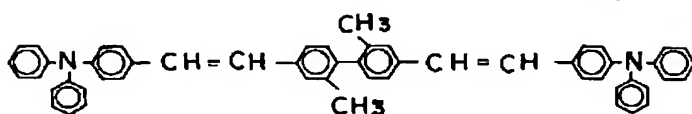
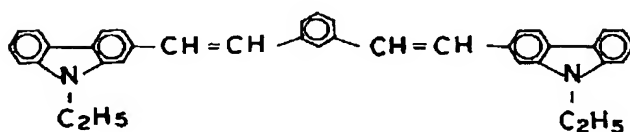
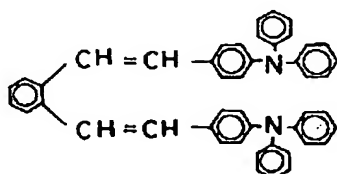
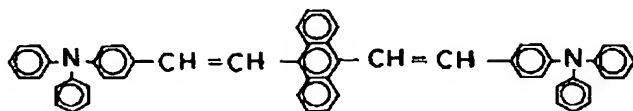
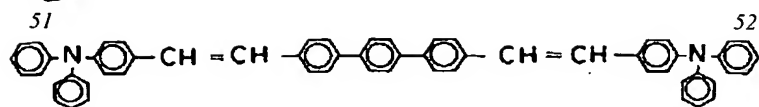


(PAVBi)



【0106】

50 【化43】

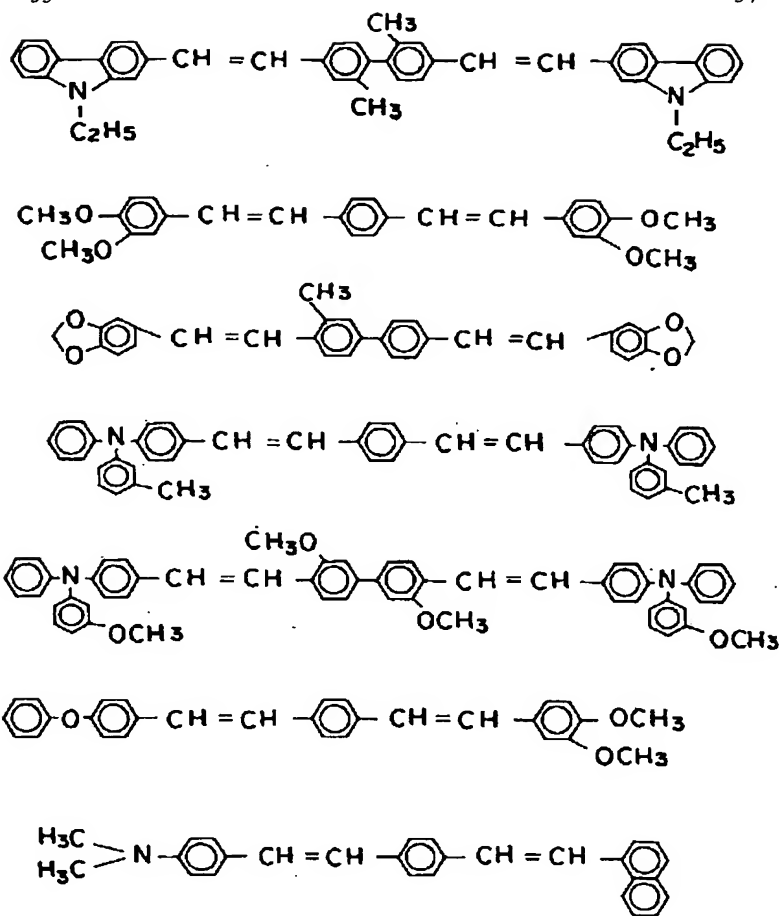


【0107】

【化44】

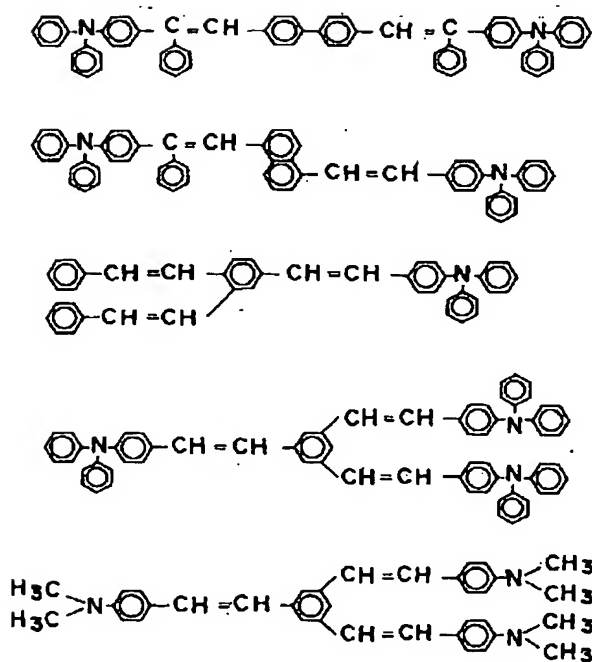
53

54



【0108】

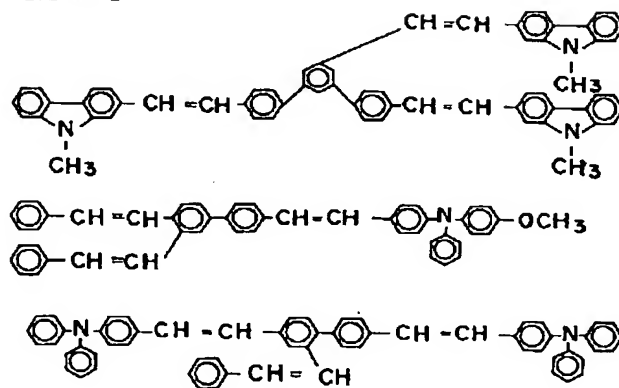
【化45】



【0109】

【化46】

30



40

【0110】その他の青色蛍光体として好ましいものとしてアントラセン、ペリレン、コロネン等の多環芳香族やそのアルキル置換体がある。

【0111】第二発光層には、緑色蛍光体を含有させてもよい。緑色蛍光体としては溶液状態での蛍光ピーク波長が480nm以上580nm未満である有機化合物であれば特に制限はない。ドープする緑色蛍光体としては、3-(2'-ベンジミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン(クマリン535)、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン(ク

50



マリン540)、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン(クマリン540A)、3-(5-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン34)、4-トリフルオロメチル-ピペリジノ[3, 2-g]クマリン(クマリン340)、N-エチル-4-トリフルオロメチル-ピペリジノ[3, 2-g]クマリン(クマリン355)、N-メチル-4-トリフルオロメチル-ピペリジノ[2, 3-h]クマリン、9-シアノ-1, 2, 4, 5-3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-1-ベンゾピラノ[9, 9a 1-g h]キノリジノ-10-オン(クマリン337)等のクマリン化合物、2, 7-ジクロロフルオレン等のキサラン色素、テトラセン、キナクリドン化合物等が挙げられる。

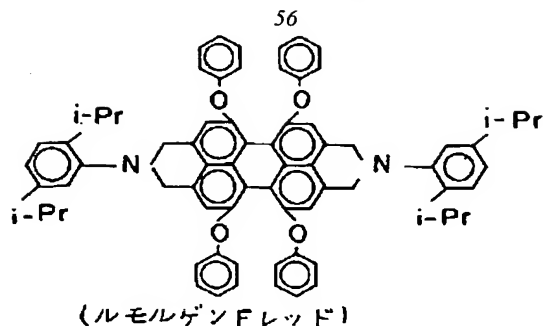
【0112】また、前記第一発光層および第二発光層並びに前記第一発光層および第二発光層以外の有機物層に赤色蛍光体を含有させてもよい。赤色蛍光体としては、溶液状態のピーク波長が580nm以上650nm以下であれば特に制限はなく、例えば、ヨーロッパ公開特許第0281381号公報に記載されている赤色発進レーザ色素として用いられるジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、フルオレセイン誘導体、ペリレン誘導体などが挙げられる。具体的には、下記に示すものが挙げられる。

【0113】

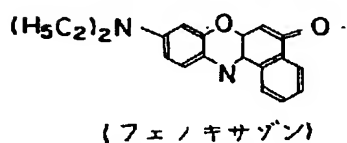
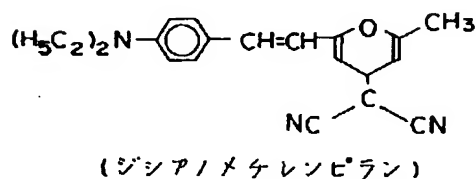
【化47】

(29)

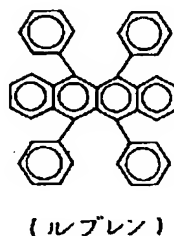
特開平10-12383



10



20



【0114】これらの有機化合物は、層を形成する有機化合物に対して、0.1~10モル%、好ましくは0.5~5モル%の割合で含有させることが必要である。この0.1~10モル%というのは、濃度消光を生じないための濃度範囲である。

③正孔注入層

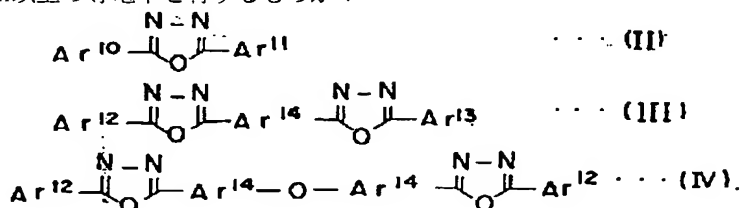
次に、正孔注入層は、必ずしも本発明に用いられる素子に必要なものではないが、発光性能の向上のために用いた方が好ましいものである。この正孔注入層は発光層への正孔注入を助ける層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが、通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、たとえば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であればなお好ましい。このような正孔注入材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0115】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オ

キサジアゾール誘導体（米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公 37-16096 号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公 45-555 号公報、同 51-10983 号公報、特開 51-93224 号公報、同 55-17105 号公報、同 56-4148 号公報、同 55-108667 号公報、同 55-156953 号公報、同 56-36656 号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開 55-88064 号公報、同 55-88065 号公報、同 49-105537 号公報、同 55-51086 号公報、同 56-80051 号公報、同 56-88141 号公報、同 57-45545 号公報、同 54-112637 号公報、同 55-74546 号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許 3, 615, 404 号明細書、特公 51-10105 号公報、同 46-3712 号公報、同 47-25336 号公報、特開 54-53435 号公報、同 54-110536 号公報、同 54-119925 号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許 3, 567, 450 号明細書、同第 3, 180, 703 号明細書、同第 3, 240, 597 号明細書、同第 3, 658, 520 号明細書、同第 4, 232, 103 号明細書、同第 4, 175, 961 号明細書、同第 4, 012, 376 号明細書、特公 49-35702 号公報、同 39-27577 号公報、特開 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 56-22437 号公報、西独特許 1, 110, 518 号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許 3, 526, 501 号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許 3, 257, 203 号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開 56-46234 号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開 54-110837 号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許 3, 717, 462 号明細書、特開 54-59143 号公報、同 55-52063 号公報、同 55-52064 号公報、同 55-46760 号公報、同 55-85495 号公報、同 57-11350 号公報、同 57-148749 号公報、特開 2-311591 号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開 61-210363 号公報、同 61-228451 号公報、同 61-14642 号公報、同 61-72255 号公報、同 62-47646 号公報、同 62-36674 号公報、同 62-10652 号公報、同 62-30255 号公報、同 60-93445 号公報、同 60-94462 号公報、同 60-174749 号公報、同 60-175052 号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許 4, 950, 950 号明細書）、ポリシラ

ン系（特開 2-204996 号公報）、アニリン系重合体（特開 2-282263 号公報）、特開 1-211399 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開 63-295696 号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許 4, 127, 412 号明細書、特開 53-27033 号公報、同 54-58445 号公報、同 54-149634 号公報、同 54-64299 号公報、同 55-79450 号公報、同 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 61-295558 号公報、同 61-98353 号公報、同 63-295695 号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅 (II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛 (II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mg フタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（以下 TPD と略記する）、2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル、N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン、4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-[4（ジ-*p*-トリルアミノ）スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルピニル）ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニル

ルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、米国特許第 5,061,569 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（以下 NPD と略記する）、また、特開平 4-308688 号公報で記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（以下 MTDA TA と略記する）等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p 型-Si, p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB 法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm である。この正孔注入層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されていてもよい、または、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm 以上の導電率を有するものが\*



【0117】〔式中 Ar<sup>10</sup> ~ Ar<sup>13</sup> はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、Ar<sup>10</sup> と Ar<sup>11</sup> および Ar<sup>12</sup> と Ar<sup>13</sup> はそれぞれにおいて互いに同一であっても異なってもよく、Ar<sup>14</sup> 置換または無置換のアリレン基を示す。〕で表わされる電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられ、アリレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペ

\*好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや含アリールアミンオリゴマーなどの導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマーなどの導電性デンドリマーなどを用いることができる。

#### ④電子注入層

一方電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で、特に電極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、たとえば 8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体が好ましく挙げられる。また、付着改善層に用いられる材料としては、特に 8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記 8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ（一般に 8-キノリノールまたは 8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキサノイド化合物が挙げられる。一方、オキサジアゾール誘導体としては、一般式 (II), (III) および (IV)

【0116】

【化 48】

ニレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。上記電子伝達化合物の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0118】

【化 49】



場合、透明電極を＋、電極を－の極性にして、5～40 Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には、透明電極が＋、電極が－の極性になったときのみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0127】2. 支持基板

本発明に用いられる支持基板としては、有機物で構成されていない材料が好ましく、透明性を問わない。むしろ、カラーフィルタ側から光を取り出すので、遮光され、かつ光を反射するものがより好ましい。ただし、さらに積層する電極パターンの電氣的絶縁をとるため、少なくとも有機EL素子側表面が絶縁体とすることが必要である。また、後で積層する薄厚の透明ガラス板のそり、ゆがみ、を生じさせず、補強できる程度の支持基板であるならば、板厚は特に問わない。

【0128】具体的には、たとえばセラミックス板や、金属板等にシリカ、アルミナ等の無機酸化物で絶縁処理したもの等、を挙げることができるが、ガラス板（ソーダライムガラス、低膨張ガラス等）、石英板など透明な材料については、有機EL素子の反対側に遮光フィルムや黒色塗膜反射板等を配置すればよい。

#### 【0129】3. カラーフィルタ及びブラックマトリックス

##### ①カラーフィルタ

本発明に用いられるカラーフィルタとしては、たとえば、下記の色素のみまたは、色素をバインダー樹脂中に溶解または分散させた固体状態のものを挙げることができる。

【0130】赤色（R）色素：ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料等の単品および少なくとも二種類以上の混合物

【0131】緑色（G）色素：ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料、トリフェルメタン系塩基性染料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料等の単品および少なくとも二種類以上の混合物

【0132】青色（B）色素：銅フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料等の単品および少なくとも二種類以上の混合物

【0133】一方、バインダー樹脂は、透明な（可視光50%以上）材料が好ましい。たとえば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂（高分子）が挙げられる。

【0134】なお、カラーフィルタを平面的に分離配置

するために、フォトリソグラフィー法が適用できる感光性樹脂も選ばれる。たとえば、アクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には、透明な樹脂を用いた印刷インキ（メジウム）が選ばれる。たとえば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマーからなる組成物、また、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。

【0135】カラーフィルタが主に色素からなる場合は、所望のカラーフィルタパターンのマスクを介して真空蒸着またはスパッタリング法で成膜され、一方、色素とバインダー樹脂からなる場合は、蛍光色素と上記樹脂およびレジストを混合、分散または可溶化させ、スピニングコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、フォトリソグラフィー法で所望のカラーフィルタパターンでパターンニングしたり、印刷等の方法で所望のカラーフィルタのパターンでパターンニングし、熱処理して硬化させるのが一般的である。

【0136】それぞれのカラーフィルタの膜厚と透過率は、下記とすることが好ましい。R：膜厚0.5～5.0 μm（透過率50%以上／610 nm）、G：膜厚0.5～5.0 μm（透過率50%以上／545 nm）、B：膜厚0.2～5.0 μm（透過率50%以上／460 nm）

【0137】また、特にカラーフィルタが色素とバインダー樹脂からなるものは、色素の濃度が、カラーフィルタが問題なくパターンニングできて、かつ、有機EL素子の発光を十分透過できる範囲であればよい。色素の種類にもよるが、使用するバインダー樹脂を含めたカラーフィルタ膜に色素が5～50重量%含まれる。

##### 【0138】②ブラックマトリックス

本発明に用いられるブラックマトリックスとしては、たとえば、下記の金属および金属酸化物薄膜、並びに黒色色素を挙げることができる。金属および金属酸化物薄膜の具体例としては、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）等の金属およびその酸化物の薄膜を挙げることができる。上記金属および金属酸化物の混合物としては、光学濃度3.0以上（膜厚100～3000オングストローム）のものが好ましい。

【0139】黒色色素の具体例としては、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラックまたはカラーフィルタの色素を混合して、黒色化したもの、またはカラーフィルタと同じように上記色素をバインダー樹脂中に溶解または分散させた固体状態のものを挙げることが

できる。

【0140】金属および金属酸化物薄膜は、スパッタリング法、蒸着法、CVD法等により絶縁性基板全面か、マスキングの手法により少なくとも表示部全面に成膜後、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行って、ブラックマトリックスのパターンを形成することができる。

【0141】黒色色素を用いた場合は、カラーフィルタの場合と同様にパターンニングして、ブラックマトリックスを形成することができる。

#### 【0142】4. 透明無機酸化物基板

本発明に用いられる透明無機酸化物基板としては、後に記載する透明かつ電気絶縁性無機酸化物層からなる基板を挙げることができる。ただし本基板は、電気絶縁性である必要はない。このような無機酸化物基板は、特に水蒸気、酸素、有機物のガス等の遮断効果が大きい。

【0143】板厚は、RGB三原色のような多色発光を行うために、有機EL素子の発光を透過して異なる発光を透過して異なる発光をするカラーフィルタを平面的に分離配置した場合には、限りなく小さくした方が、視野角を向上させるために好ましい。無機酸化物基板の厚さとしては、通常液晶用として700 $\mu$ mから1.1mmのものが用いられることが多いが、上記の場合には、1 $\mu$ m以上700 $\mu$ m以下、より好ましくは1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下のものを用いる。なお、厚さを1 $\mu$ m未満とすると、無機酸化物基板の取扱いが難しく、容易に破壊しやすい。また、有機EL素子の積層した支持基板と封止手段によって貼り合わせると、無機酸化物基板が撓んだり、そり、ゆがみの程度が著しい。一方200 $\mu$ mを超えると、カラーフィルタの精細度にもよるが、有機EL素子の発光がカラーフィルタとのギャップから洩れだし、多色発光の視野角を狭めて実用性を低下させる場合がある。

#### 【0144】5. 封止手段

本発明に用いられる封止手段としては特に制限はなく、たとえば通常の接着剤によるものを挙げることができる。具体的には、アクリレート系オリゴマー、メタクリレート系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリレートなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。

【0145】封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。塗布後の光硬化について、可視光の場合はいいが、紫外線では、有機EL素子が劣化する場合

がある。よって、紫外線照射時は、有機EL素子に照射されないようなマスキング等の方法が有効である。

#### 【0146】6. 間隙

本発明において、前記透明無機酸化物基板と有機EL素子との間に設けられる間隙は、有機EL素子への衝撃または応力を緩和するために用いられる。有機EL素子上に直接、封止手段の材料をベタ塗りすると、その材料の硬化時の応力により素子が破壊されやすい。

【0147】また、間隙には、空気だけでは素子が酸化される恐れがあるので、窒素、アルゴン等の不活性ガスや、フッ化炭化水素のような不活性液体を封入することが好ましい。

【0148】高精細な多色発光の場合、間隙の距離が大きくなると、光の洩れが大きくなり、視野角が著しく低下する。従って、この場合の間隙の距離は精細度にもよるが、距離は小さい方がよく、通常数 $\mu$ mから200 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0149】7. 保護層（透明平坦膜）

本発明において、必要に応じて用いられる保護層（透明平坦膜）は、多色発光装置の外側にあるカラーフィルタ（ブラックマトリックスを含む）が物理的に傷つくこと、外部の環境因子（水、酸素、光）により劣化するのを保護するために用いられる。その材料としては、透明な（可視光50%以上）材料であることが好ましい。

【0150】具体的には、光硬化型樹脂および／または熱硬化型樹脂のように、アクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有するものを挙げることができる。また、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を挙げることができる。カラーフィルタおよび有機EL素子の耐光性を高めるために、保護層中に紫外線吸収剤を添加することもできる。

【0151】保護層は、上記材料を、液状の場合はスピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、光硬化型樹脂は光の照射後必要に応じて熱硬化させ、熱硬化型は製膜後そのまま熱硬化させる。フィルム状の場合は、そのまま、粘着剤を塗布して貼着してもよい。

【0152】保護層の厚さは、視野角にほとんど影響を及ぼさないので、特に制限はないが、厚くなりすぎると、光の透過率に影響を及ぼすので、通常1 $\mu$ mから5mmの範囲で選ぶことができる。

#### 【0153】8. 透明基板

本発明において必要に応じて用いられる透明基板としては、ガラス基板（ソーダライムガラス、低膨張ガラス、

石英板等の無機酸化物基板)、ポリマー基板等の透明(通常可視光透過率50%以上)な基板を挙げることができる。

【0154】板厚は、視野角にほとんど影響を及ぼさないで、特に制限はないが、厚くなりすぎると、光の透過率に影響を及ぼすので、通常1 $\mu$ mから5mmの範囲で選ぶことができる。

【0155】この透明基板は、カラーフィルタの保護ならびにカラーフィルタを製膜するときの支持基板としても使われ、カラーフィルタの製膜後、先の透明無機酸化物基板を封止手段に用いたような通常の透明な接着剤で貼り合わせ、その基板を、有機EL素子の積層した支持基板と接合して有機EL素子を封止してもよい。

【0156】9. 本発明の作用

本発明においては、カラーフィルタを透明な無機酸化物基板を介して、有機EL素子の反対側に配置することによって、カラーフィルタから発生する有機物のモノマー、水蒸気などの、素子を劣化させるガスをガラス基板で遮断し、有機EL素子、延いては、それを用いた多色発光装置の発光寿命を向上させることができる。

【0157】また、有機EL素子の白色光を透過して、異なる色を発光するカラーフィルタを平面的に分離配置することによって、RGB三原色等の複色色の発光を得ることができるが、本発明では、カラーフィルタを有機EL素子の反対側に透明な無機酸化物基板を用いることによって、先に記載する効果が期待できる。さらに透明な無機酸化物基板の板厚を1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下とすることによって、先に記載した効果のみならず、有機EL素子の発光が、所望のカラーフィルタ以外のカラーフィルタに吸収されたり、カラーフィルタの隙間から漏れることが低減され、所望の発光色を得ることが可能となり、結果的には、多色発光の視野角を向上させることができる。

【0158】さらに、カラーフィルタを多色発光装置の外側に配置しておく、取扱上、カラーフィルタを傷つける場合や、外部の環境因子(水、酸素、光)から劣化させる場合がある。そのため、カラーフィルタ上に透明な保護膜を配置することによって、カラーフィルタを保護することができる。また、透明な基板を保護層または、カラーフィルタを作製する上での支持基板として用いることもできる。

【0159】11. 多色発光装置(第2発明)およびその製造方法(第3発明)

本願の第2発明は、前述の観点からすると、具体的には、以下の構成(1)~(4)を挙げることができる。この構成(1)~(4)は、それぞれ図9~図12に示される。なお、以下の赤色、緑色、青色に限定されるものではない。

(1) 透明支持基板11/赤色カラーフィルタ3R、緑色カラーフィルタ3G、青色カラーフィルタ3B/透明

かつ電気絶縁性無機酸化物層12/有機EL素子1(透明電極1a/有機物層1b/電極1c)

(2) 透明支持基板11/赤色カラーフィルタ3R、緑色カラーフィルタ3G、青色カラーフィルタ3B/接着層13/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層12/有機EL素子1(透明電極1a/有機物層1b/電極1c)

(3) 透明支持基板11/赤色カラーフィルタ3R、緑色カラーフィルタ3G、青色カラーフィルタ3B/保護層(透明平坦化膜)7/接着層13/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層12/有機EL素子1(透明電極1a/有機物層1b/電極1c)

(4) 透明支持基板11/赤色カラーフィルタ3R、緑色カラーフィルタ3G、青色カラーフィルタ3B/保護層(透明平坦化膜)7/透明かつ電気絶縁性無機酸化物層12/有機EL素子1(透明電極1a/有機物層1b/電極1c)

【0160】また、図13に示すように前記カラーフィルタの少なくとも間隙に、ブラックマトリックス9を配置し、有機EL素子1の発光の漏れ光を遮断して多色発光の一層の視認性を高めることもできる。

【0161】さらに、図14に示すように、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層12を二層として、下層の無機酸化物層(例えばソーダー石灰ガラスなど)からの無機イオンの溶出を上層の無機酸化物層で抑え、溶出イオンから有機EL素子を保護することもできる。

【0162】なお、以上の透明かつ電気絶縁性無機酸化物層12の厚さは、本発明では0.01 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下とする。0.01 $\mu$ m未満とすると、無機酸化物粒子の単層膜に近づき、下層のカラーフィルタ、保護層等、有機物から発生する劣化ガスを遮断することができない。また、200 $\mu$ mを超えるとカラーフィルタの精細度にもよるが、有機EL素子1の発光がカラーフィルタとのギャップから漏れだし多色発光の視野角を狭めて、実用性を低下させる場合がある。

【0163】以下、本願の第2発明の多色発光装置および第3発明の製造方法を各構成要素ごとに具体的に説明する。なお、この構成要素に用いられる材料は最小必要限のものを記載するものであり、これに限定されるものではない。また、第1発明と共通する事項は、重複を避けるため、極力その記載を省略した。

【0164】1. 有機EL素子

本発明に用いられる有機EL素子の構造としては、第1発明の場合と同様である。

【0165】①透明電極(たとえば陽極)

透明電極の材料としては、第1発明の場合と同様のものを用いることができる。なお、第2発明の場合、透明電極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で、所望の基板上に上記材料の薄膜を成膜し、フォトリソグラフィ法で所望の形状でパターンニングして透明電極のパターンを形成することが容易である。パターン精度を問わない(1



0.0  $\mu\text{m}$ 以上程度)ならば、上記材料の蒸着やスパッタ時に所望の形状のマスクを介して透明電極のパターンを形成することができる。発光層からの発光を透明電極から取り出す場合、透明電極の発光に対する好ましい透過率および透明電極の好ましいシート抵抗は、第1発明の場合と同様である。

#### 【0166】②発光層

発光層の材料としては、第1発明と同様のものを用いることができる。

#### 【0167】③正孔注入層

正孔注入層としては、第1発明と同様のものを用いることができる。

#### 【0168】④電子注入層

電子注入層としては、第1発明と同様のものを用いることができる。

#### 【0169】⑤電極(陰極)

電極としては、第1発明と同様のものを用いることができる。

#### 【0170】⑥有機EL素子の作製(例)

本発明に用いられる有機EL素子は、第1発明と同様に作製することができる。

#### 【0171】2. 透明支持基板

本発明に用いられる透明支持基板としては、たとえば、ガラス板、プラスチック板(ポリカーボネート、アクリル等)、プラスチックフィルム(ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルフィド等)、石英板などの透明な(可視光透過率50%以上)材料であることが好ましい、また、板厚としては、この上に積層する薄厚のガラス板にそり、ゆがみを生じさせることがなく、補強できる程度の支持基板であるならば、特に制限はない。

#### 【0172】3. カラーフィルタ及びブラックマトリックス

カラーフィルタ及びブラックマトリックスとしては、第1発明と同様のものを用いることができる。

#### 【0173】4. 透明かつ電気絶縁性無機酸化物層

本発明に用いられる透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、例えば、蒸着またはスパッタリング、ディッピング等でカラーフィルタ上または後述する保護層もしくは透明な接着層上に積層することによって形成することができる。なお、この透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、単層であっても、二層以上の複層であってもよい。たとえば、二層とすることによって、下層の無機酸化物層(例えばソーダー石灰ガラスなど)からの無機イオンの溶出を上層の無機酸化物層で抑え、溶出イオンから有機EL素子を保護することができる。

【0174】その材料としては、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化ゲルマニウム( $\text{GeO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、ほう酸(B

$\text{2O}_3$ )、酸化ストロンチウム( $\text{SrO}$ )、酸化バリウム( $\text{BaO}$ )、酸化鉛( $\text{PbO}$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )、酸化カリウム( $\text{K}_2\text{O}$ )等を挙げることができるが、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタンが、その層(膜)の透明性が高く、その製膜温度が比較的低温(250℃以下)であり、カラーフィルタまたは保護層をほとんど劣化させないので好ましい。

【0175】また、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層として、ガラス板、または、上記の酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタン等からなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したガラス板の場合、カラーフィルタ上または保護層上に貼り合わせるだけの低温(150℃以下)操作が可能であり、カラーフィルタ上または保護層を全く劣化させないのでより好ましい。また、ガラス板は、特に水蒸気、酸素またはモノマー等の劣化ガスを遮断する効果が大きい。

【0176】ガラス板の組成としては、表1または表2に示すものを挙げることができる。特に、ソーダー石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス等を挙げることができる。なお、ここで電気絶縁性無機酸化物層は、その組成として、無機酸化物を主に含むものであればよく、窒化物(例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ )が含まれていてもよい。

【0177】透明かつ電気絶縁性無機酸化物層の膜厚は、有機EL素子の発光を妨げないものであれば特に制限はないが、本発明では、0.01  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ガラス板、または、上記の酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタン等からなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したガラス板は、板ガラスの精度、強度上、1  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。なお、ここで、透明かつ電気絶縁性無機酸化物層の膜厚が、0.01  $\mu\text{m}$ 未満であると、無機酸化物粒子の単層膜に近づき、カラーフィルタまたは保護層の有機物から発生する水蒸気、酸素またはモノマー等の劣化ガスを遮断することが困難となり、膜厚が200  $\mu\text{m}$ を超えると、カラーフィルタの精細度にもよるが、有機EL素子の発光がカラーフィルタとのギャップから漏れだし、多色発光の視野角を狭めて、多色発光装置の実用性を低下させることがある。

【0178】さらに、ガラス板を含めた無機酸化物が好ましいのは、具体的に有機EL素子の透明電極として、通常よく使われるITO(インジウム錫酸化物)等の無機の導電性透明材料を用いることができるためであり、また相互の親和性がよく密着性がよいこと等のためである。

【0179】ここで、有機EL素子の発光寿命を低下さ

せるものとして水蒸気、酸素またはモノマー等の有機物のガスが問題となるが、本発明に用いられる透明かつ電気絶縁性無機酸化物層は、その物性として、水蒸気、酸素またはモノマー等の有機物のガスを発生させる要因を保有していないこと、および外部からの侵入を遮断し得ることが要求される。

【0180】具体的には、特に無機酸化物層中に含まれている水が熱分析（示差熱分析DTA、示差操作熱量測\*

\*定DSC）により、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の無機酸化物層に対するガス透過係数が、JISK7126の気体透過度試験方法等により、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であれば、黒点の発生などによる有機EL素子の発光寿命の低下を抑制することができる。

【0181】

【表1】

ガラス組成系	
1) $R_2O-R'O-SiO_2$ ・ $Na_2O-CaO/MgO-SiO_2$ (ソーダ石灰ガラス) ・ $Na_2O/K_2O-BaO/SrO-SiO_2$ ・ $Na_2O/K_2O-CaO/ZnO-SiO_2$	
2) $R_2O-PbO-SiO_2$ ・ $K_2O/Na_2O-PbO-SiO_2$ (鉛ガラス)	
3) $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ ・ $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (ホウケイ酸ガラス) ・ $K_2O-B_2O_3-SiO_2$	
4) $R'O-B_2O_3-SiO_2$ ・ $PbO-B_2O_3-SiO_2$ ・ $PbO/ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ・ $PbO-B_2O_3-SiO_2 + (ファイラー)$ ・ $ZnO-B_2O_3-SiO_2$	
5) $R'O-Al_2O_3-SiO_2$ ・ $CaO/MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (アルミノケイ酸塩ガラス) ・ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ・ $PbO/ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	
6) $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ・ $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ・ $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	
7) $R'O-TiO_2-SiO_2$ ・ $BaO-TiO_2-SiO_2$	
8) $R_2O-ZrO_2-SiO_2$ ・ $Na_2O/Li_2O-ZrO_2-SiO_2$	
9) $R'O-P_2O_5-SiO_2$ ・ $CaO-P_2O_5-SiO_2$	
10) $R'O-SiO_2$ ・ $CaO/BaO/PbO-SiO_2$	
11) $SiO_2$	
12) $R_2O-R'O-B_2O_3$ ・ $Li_2O-BeO-B_2O_3$	
13) $R'O-R_2'O_3-B_2O_3$ ・ $CaO/BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ ・ $CaO/PbO-Lu_2O_3-B_2O_3$	
14) $R_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ ・ $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$	
15) $R'O-Al_2O_3-P_2O_5$ ・ $BaO/CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ ・ $ZnO-Al_2O_3-P_2O_5$	

R' : 1価の元素  
R' : 2価の元素  
R' : 3価の元素

【0182】

【表2】

区 分	組 成 物 (主として1~3成分系として表わす)
1 単体酸化物	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{As}_2\text{O}_3$
2 ケイ酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
3 ホウ酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$
4 リン酸塩	$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$
5 ゲルマン酸塩ガラス	$\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ , $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$
6 タングステン酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3$
7 モリブデン酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ , $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ , $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$
8 テルル酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$
9 ホウケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
10 アルミノケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
11 アルミノホウ酸塩	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$
12 アルミノホウケイ酸塩	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
13 フッ化物	$\text{BeF}_2$ , $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4$ , $\text{GdF}_3-\text{BaF}_2-\text{ZrF}_4$
14 フッリン酸塩	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}-\text{CaF}_2$
15 オキシハロゲン化物	$\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{P}_2\text{O}_5$
16 オキシナイトライド	$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}-\text{SiO}_2$

#### 【0183】5. 保護層 (透明平坦膜)

保護層 (透明平坦膜) としては、第1発明と同様のものを用いることができる。なお、第2発明の場合、保護層は、上記材料を、液状の場合はスピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、光硬化型樹脂は光の照射後必要に応じて熱硬化させ、熱硬化型は製膜後そのまま熱硬化させる。フィルム状の場合は、そのまま、粘着剤を塗布して貼着してもよい。

【0184】保護層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ 程度が好ましく、カラーフィルタと有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限りなく低減する (視野角の向上) ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくし過ぎると、接着剤の種類によっては、カラーフィルタの保護効果がなくなる。

#### 【0185】6. 透明接着層

本発明において必要に応じて用いられる透明接着層は、透明支持基板上にカラーフィルタ (必要に応じて、ブラックマトリックス、保護層を含む) を形成した基板と、特に無機酸化物層としてガラス板とを用いた場合に用い

ることが好ましい。この透明接着層に用いられる接着剤としては、少なくとも有機EL素子の発光が透過する部分では、透明な (可視光50%以上) 材料が好ましい。

【0186】具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型 (二液混合) を挙げることができる。

【0187】接着剤の粘度としては低粘度 (約 $100\text{cp}$ 以下) のものが貼り合わせ時に気泡がかみこまず、均一に貼り合わせが可能であるが、場合によってはカラーフィルタを溶解侵食するので、カラーフィルタ上に前記保護層を積層する必要がある。高粘度 (約 $100\text{cp}$ 以上) のものは、カラーフィルタを溶解侵食しにくく保護層が不要の場合があるが、逆に貼り合わせ時に気泡がかみこみ、均一な貼り合わせが難しくなる。従って、接着剤の性質によって、保護層の要不要を選択すればよい。

【0188】接着剤は、カラーフィルタ (必要に応じて、ブラックマトリックス、保護層を含む) を形成した

基板上にスピコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、有機EL素子の透明電極を形成した、又は透明電極を形成する予定のガラス板、または酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンからなる群から選ばれる一種以上の化合物を、透明な絶縁性のガラス板の上面または下面の少なくとも一方に製膜したものを、それぞれの接着剤の処方に従って、光（紫外線、可視光）、熱（150℃程度まで）、化学混合等にて接着させる。

【0189】接着剤の厚さは、0.1μmから200μm程度が好ましく、カラーフィルタと有機EL素子のギャップによる有機EL素子の発光漏れを限なく低減する（視野角の向上）ため、なるべく膜厚を小さくすることが好ましい。しかしながら、膜厚を小さくし過ぎると、カラーフィルタ間の凹凸により、均一な貼り合わせが難しい場合がある。

【0190】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】25mm×75mm×1.1mmのノンアルカリガラス支持基板（コーニング社製：7059）の片面にカーボンブラック含有メタクリレート系レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製：CK2000）をスピコートし、200℃でベークして約2μm膜厚の黒色ベタ膜を成膜した。次に、この基板の黒色膜の反対面上を、IPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブテン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDATA及びNPd、発光材料としてDPVB<sub>i</sub>及びPAVB<sub>i</sub>、ルモルゲンフレッド、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、電極の第二金属としてAgをタングステン製フィラメントに、電極の電子注入性金属としてMgをモリブテン製ボートに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して、以下の順序で順次積層していった。なお、電極から正孔注入層まで途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず電極としては、MgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。次に、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nmとし、その中に、第二発光層としてルモルゲンフレッドを蒸着速度0.003~0.009nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。次に、発光層としてDPVB<sub>i</sub>を蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚50nmとし、その中に、第一発光層としてPAVB<sub>i</sub>を蒸着速度0.003~0.009nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚200nm、NPdを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、の条件で蒸着した。次に、この基板上にスパッタリ

ング装置に移動し、室温で120nm膜厚、20Ω/□の透明電極としてITOを10mm×60mmの範囲がベタ成膜できるようなマスクを介して成膜し、有機EL素子を作製した。なおここで、電極と透明電極の範囲が交差（10mm×55mmの範囲）させ、それぞれの電極の端子がとれるようにマスクをずらし、有機EL素子を作製した。次に、この基板上の電極と透明電極の交差範囲（10mm×55mmの範囲）の周辺部に、ディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接着剤（CIBA-GEIGY社製アララナイト）を1mm程度の幅で一部隙間を開けて塗布した（基板A）。次に、この基板A上に25mm×75mm×1.1mmの透明無機酸化物基板（バリウムホウケイ酸ガラス）（基板B）を貼り合わせた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素（住友スリーエム社製フロリナート）を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から、支持基板（基板A）と貼り合わせたガラス基板（基板B）の隙間に注入した。次いで、接着剤の隙間にさらに先の接着剤を充填し先と同様に硬化させた。次に、この基板上に、ハロゲン化銅フタロシアニン系顔料（C. I. ピグメントグリーン36）を2.5重量%、アゾ系顔料（C. I. ピグメントイエロー83）を7.5重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、先の電極と透明電極の交差範囲（10mm×55mmの範囲）に対応する部分内に、1mm幅のELの文字をスクリーン版を介してスクリーン印刷し、風乾して、ELという文字のカラーフィルタのパターン（膜厚1.5μm）を得た。このようにして、有機EL多色発光装置（セグメント型）を作製し（図1）、直流10Vの電圧を有機EL素子の透明電極（陽極）と電極（陰極）に印加すると、電圧を印加した透明電極と電極の交差範囲が発光し、カラーフィルタのない部分から見える光の発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.30、y=0.32で白色の発光がでていることを確認した。一方、ELという文字をパターンした蛍光体から見える光の発光輝度は、50cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.30、y=0.60で黄味がかかった緑色（イエロイッシュグリーン）の発光がでていることを確認した。以後二週間、大気中で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。

【実施例2】実施例1と同一の条件で、有機EL素子を作製した支持基板（基板A）とガラス基板（基板B）を貼り合わせ、基板の隙間にフッ化炭化水素を充填した基板上に、銅フタロシアニン系顔料（C. I. ピグメントブルー15:6）を28重量%、ジオキサジン系顔料（C. I. ピグメントバイオレット23）を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、

先の電極と透明電極の交差範囲（10mm×55mmの範囲）に対応する部分内に、1mm幅のELの文字をスクリーン版を介してスクリーン印刷し、風乾して、ELという文字のカラーフィルタのパターン（膜厚1.5μm）を得た。このようにして、有機EL多色発光装置（セグメント型）を作製し（図1）、直流10Vの電圧を有機EL素子の透明電極（陽極）と電極（陰極）に印加すると、電圧を印加した透明電極と電極の交差範囲が発光し、カラーフィルタのない部分から見える光の発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.30、y=0.32で白色の発光がでていることを確認した。一方、ELという文字をパターンしたカラーフィルタから見える光の発光輝度は、10cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.15、y=0.15で青色の発光がでていることを確認した。以後二週間、大気中で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。

【実施例3】実施例1と同一の条件で、有機EL素子を作製した支持基板（基板A）とガラス基板（基板B）を貼り合わせ、基板の間にフッ化炭化水素を充填した基板上に、アントラキノン系顔料（C.I.ピグメントレッド177）を24重量%、アゾ系顔料（C.I.ピグメントイエロー6）を6%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、先の電極と透明電極の交差範囲（10mm×55mmの範囲）に対応する部分内に、1mm幅のELの文字をスクリーン版を介してスクリーン印刷し、風乾して、ELという文字のカラーフィルタのパターン（膜厚2.0μm）を得た。このようにして、有機EL多色発光装置（セグメント型）を作製し（図1）、直流10Vの電圧を有機EL素子の透明電極（陽極）と電極（陰極）に印加すると、電圧を印加した透明電極と電極の交差範囲が発光し、カラーフィルタのない部分から見える光の発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.30、y=0.32で白色の発光がでていることを確認した。一方、ELという文字をパターンしたカラーフィルタから見える光の発光輝度は、20cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.65、y=0.30で赤色の発光がでていることを確認した。以後二週間、大気中で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。

【実施例4】100mm×100mm×1.1mmの支持基板（コーニング社製7059）の片面にカーボンブラック含有メタクリレート系レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製：CK2000）をスピコートし、200℃でベークして約2μm膜厚の黒色ベタ膜を成膜した。次に、この基板の黒色膜の反対面上

を、IPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブテン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDA TA及びNPD、発光材料としてDPVBi及びPAVBi、ルモルゲンフレッド、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、電極の第二金属としてAgをタングステン製フィラメントに、電極の電子注入性金属としてMgをモリブテン製ボートに装着した。その後、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  torrまで減圧後、72mm×72mmの範囲において、1.5mmピッチ（1.4mmライン0.1mmギャップ）のストライプ状に成膜できるようなマスクを介して、まず、電極のパターンを形成し、次いで、72mm×72mmの範囲のベタ成膜ができるマスクを介して、電子注入層から正孔注入層まで成膜した。なお、電極から正孔注入層を順次積層する時は、途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず電極としては、MgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。次に、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nmとし、その中に、第二発光層としてルモルゲンフレッドを蒸着速度0.003~0.009nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。次に、発光層としてDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚50nmとし、その中に、第一発光層としてPAVBiを蒸着速度0.003~0.009nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。正孔注入層としては、MTDA TAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚200nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、の条件で蒸着した。次に、この基板をスパッタリング装置に移動し、室温で120nm膜厚、20Ω/□の透明電極としてITOを、72mm×72mmの範囲において4.5mmピッチ（4.0mmライン0.5mmギャップ）のストライプ状に成膜できるようなマスクを介して、成膜し、有機EL素子を作製した。なおここで、電極と透明電極が直交させ、それぞれの電極の端子がとれるようにマスクを配置した。このようにして、作製した有機EL素子に、直流10Vの電圧を透明電極と電極に印加すると、電圧を印加した透明電極（陽極）と電極（陰極）の交差部分が発光し、発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標（JIS Z 8701）はx=0.30、y=0.32で白色の発光がでていることを確認した。次に、この基板上の電極と透明電極の交差範囲（72mm×72mmの範囲）の周辺部に、ディスペンサーにて、エポキシ系二液混合型接着剤（CIBA-GEIGY社製アラライト）を1mm程度の幅で一部隙間を開けて塗布した（基板C）。次に、この基板C上に100mm×100mm×0.15mmの透明無機酸化物基板（バリウムホウケイ酸ガラス）（基板D）を貼り合わせ、接着剤を硬

化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素（住友スリーエム社製フロリナート）を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から、支持基板（基板C）と貼り合わせたガラス基板（基板D）の隙間に注入した。次いで、接着剤の隙間にさらに先の接着剤を充填し硬化させた。次に、この基板上に、ハロゲン化銅フタロシアニン系顔料（C. I. ピグメントグリーン36）を22.5重量%、アゾ系顔料（C. I. ピグメントイエロー83）を7.5重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、1.4mmライン3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン版を介し、有機EL素子の電極と位置合わせしてスクリーン印刷し、風乾して1.5μm膜厚のカラーフィルタAのパターンを得た。次に、銅フタロシアニン系顔料（C. I. ピグメントブルー15:6）を28重量%、ジオキサジン系顔料（C. I. ピグメントバイオレット23）を2重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、1.4mmライン3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン版を介し、カラーフィルタ層Aパターンからストライプの垂直方向に1.5mmずらしてスクリーン印刷し、風乾して1.5μm膜厚のカラーフィルタBのパターンを得た。次に、アントラキノン系顔料（C. I. ピグメントレッド177）を24重量%、アゾ系顔料（C. I. ピグメントイエロー6）を6重量%、ポリ塩化ビニル樹脂（分子量20,000）70重量%の割合でシクロヘキサノンに分散したインキを用いて、1.4mmライン3.1mmギャップのストライプパターンが得られるスクリーン版を介し、カラーフィルタAのパターンとカラーフィルタBのパターンの間にスクリーン印刷し、風乾して2.0μm膜厚のカラーフィルタCのパターンを得た。このようにして、有機EL多色発光装置（ドットマトリックス型）を作製し（図4）、直流10Vの電圧を透明電極と電極に印加すると、電圧を印加した透明電極（陽極）と電極（陰極）の交差部分が発光し、カラーフィルタAから見える光の発光輝度は、50cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.30、y=0.60で黄味がかかった緑色（イエロイッシュグリーン）の発光がでていることを確認した。また、カラーフィルタBから見える光の発光輝度は、10cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.15、y=0.15で青色の発光がでていることを確認した。また、カラーフィルタCから見える光の発光輝度は、20cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.65、y=0.30で赤色の発光がでていることを確認した。以後、二週間、大気下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野

角は、±60°であり、実用上問題とならないレベルであった。

【実施例5】実施例1で作製した有機EL多色発光装置のカラーフィルタ上に、ポリビニルピロリドン（分子量360,000）水溶液のコーティング剤をスピンコートし、風乾して10μm膜厚の透明な保護膜を積層した。このように作製した図2に示す有機EL多色発光装置の発光輝度、色度座標は、実施例1と同一であり、以後二週間、大気下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、保護膜を積層したので、蛍光体を爪でこすっても、カラーフィルタを傷つけることはなく、装置の持ち運び等の取扱いも容易となった。

【実施例6】実施例4と同一の条件で、支持基板上に有機EL素子を作製した基板上に接着剤を塗布した（基板C）。一方、別に、100mm×100mm×0.70mm厚の透明基板（コーニング社製7059）上に、実施例4と同様にカラーフィルタA、B、Cのパターンを作製した。この基板上にポリビニルピロリドン（分子量360,000）水溶液のコーティング剤をスピンコートし、80℃でベークして10μm膜厚の透明な保護膜を積層し、次いで透明な2-シアノアクリレート系接着剤（東亜合成化学社製アロンアルファ）を全面にキャストして塗布し、100mm×100mm×0.05mm厚の無機酸化物基板（アルミノケイ酸ガラス）を貼り合わせた（基板D）。先の基板C上に基板Dの0.05mm厚基板側を有機EL素子側に向けて、カラーフィルタA、B、Cと有機EL素子の電極とを位置合わせして貼り合わせ、接着剤を硬化させた。次いで、基板を窒素雰囲気下、フッ化炭化水素（住友スリーエム社製フロリナート）を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から、支持基板（基板C）と貼り合わせたガラス基板（基板D）の隙間に注入した。次いで、接着剤の隙間にさらに先の接着剤を充填し硬化させた。このように作製した図6に示す有機EL多色発光装置の発光輝度、色度座標は、実施例4と同一であり、以後二週間、大気下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±70°であり、実用上問題とならないレベルであった。また、カラーフィルタ上にガラス基板を積層したので、カラーフィルタ部分を爪でこすっても、カラーフィルタを傷つけることはなく、装置の持ち運び等の取扱いも容易となった。

【比較例1】まず実施例1と同一の条件で基板Aを作製した。次に、25mm×75mm×1.1mm厚の支持基板（コーニング社製7059）上に、実施例1と同様に、ELという文字のカラーフィルタのパターンを得た（基板E）。次に、基板A上に基板Eのカラーフィルタ側を基板Aの有機EL素子側に対向させて、貼り合わ

せ、接着剤を硬化させた。次いで、窒素雰囲気下、フッ化炭化水素（住友スリーエム社製フロリナート）を注射針にて先の硬化した接着剤の隙間から、支持基板（基板A）と貼り合わせた基板（基板E）の隙間に注入した。次いで、接着剤の隙間にさらに先の接着剤を充填し硬化させた。このようにして、図7に示す有機EL多色発光装置（セグメント型）を作製し直流10Vの電圧を有機EL素子の透明電極（陽極）と電極（陰極）に印加すると、電圧を印加した透明電極と電極の交差範囲が発光し、カラーフィルタのない部分または、ELという文字から見える光の発光輝度は、実施例1とほぼ同一の輝度、色度座標を得た。ところが、以後二週間、大気中で保存すると、同条件で白色発光部分の輝度は10cd/m<sup>2</sup>、ELの文字パターンからの発光は5cd/m<sup>2</sup>に低下し、劣化とともに発生する黒点が多量に発生し、不均一な発光となった。実施例1とは逆に、カラーフィルタを有機EL素子側に対向させると、多色発光装置の発光寿命に著しく悪影響をおよぼすことがわかった。

【比較例2】実施例4と同一の条件で基板Cを作製した。次いで、この基板C上に100mm×100mm×0.30mm厚の透明無機酸化物基板（ホウケイ酸ガラス基板）（基板F）を貼り合わせ、以下実施例4と同一の条件で図4に示す有機EL多色発光装置（ドットマトリックス型）を作製した。この多色発光装置を実施例4と同一条件で発光させ、同一の発光輝度、色度座標を得た。さらに、以後、二週間、大気下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。ところが、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±30°であり、通常見る範囲に、発光色が異なって見える部分（角度）があり、実用上問題となった。これは、貼り合わせた基板Fの厚みが大きすぎたため、有機EL素子の発光が漏れて、所望の発光色が十分えられず、視野角を低下させたものである。

【実施例7】100mm×100mm×1.1mmの透明支持基板（コーニング社製7059）上にハロゲン化銅フタロシアニン系顔料含有のメタクリレート系光硬化型レジスト（新日鉄化学社製V259G）をスピンコートし、80℃でベーク後、250μmライン650μmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介し、高圧水銀灯を光源とする露光機にて、レジスト膜を300mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。次に、2.38重量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて現像して、200℃でベークすることにより1.5μm膜厚のカラーフィルタDのパターンを得た。次に、銅フタロシアニン系顔料含有のメタクリレート系光硬化型レジスト（新日鉄化学社製V259B）をスピンコートし、80℃でベーク後、250μmライン650μmギャップのストライプパターンが得られるマスクを

介し、カラーフィルタDのパターンから300μmストライプに垂直な方向にずらして位置合わせ後、高圧水銀灯を光源とする露光機にて、レジスト膜を300mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。次に、2.38重量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて現像して、200℃でベークすることにより1.5μm膜厚のカラーフィルタEのパターンを得た。次に、アントラキノン系顔料含有のメタクリレート系光硬化型レジスト（新日鉄化学社製V259R）をスピンコートし、80℃でベーク後、250μmライン650μmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介し、カラーフィルタDとカラーフィルタEの間に位置合わせ後、高圧水銀灯を光源とする露光機にて、レジスト膜を300mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。次に、2.38重量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて現像して、200℃でベークすることにより2.0μm膜厚のカラーフィルタFのパターンを得た。なお、後で積層する有機EL素子の発光輝度および色度を確認するため、一部カラーフィルタを削っておいた。このカラーフィルタD、E、Fパターンニング基板上全面にアクリレート系の熱硬化型樹脂溶液（日本合成ゴム社製オプトマーSS7265）をスピンコートし、80℃でベーク後、さらに200℃でベークして3μm膜厚の透明な保護膜を得た。次に、エポキシ系の光硬化型透明接着剤（スリーボンド社製3102）を保護膜上にキャストイングし、0.12μm膜厚、20Ω/□のITOをベタ成膜した100mm×100mm×50μm厚のガラス基板（ホウケイ酸ガラス）のガラス面を貼り合わせ、3000mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）の紫外線をITO側より露光し、さらに80℃でベークした。次に、ITO上に、ノボラック/キノンジアジド系の光可溶化型（ポジ型）レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製HPR204）をスピンコートして積層し、80℃でベーク後、基板を前記露光機にセットし、220μmライン、80μmギャップのストライプパターンが得られるマスクをカラーフィルタD、E、Fに位置合わせしてから、そのマスクを介して、100mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）で露光した。さらに2.38重量%TMAHで現像後、130℃でポストベーク後、臭化水素酸水溶液で露出したITO膜をエッチングし、最後に光可溶化型レジストを剥離して有機EL素子の透明電極となるITO膜パターンを得た。次に、この基板をIPA洗浄、UV洗浄した後、蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定した。蒸着源は、モリブテン製の抵抗加熱ボートに正孔注入材料としてMTDATA及びNPDP、発光材料としてDPVBi及びPAVBi、ルブレ、電子注入材料としてAlqをそれぞれ仕込み、電極の第二金属としてAgをタングステン製フィラメントに、電極の電子注入性金属としてMgをモリブテン製ボートに装着した。その後、真空槽を5×10<sup>-7</sup>torr



まで減圧後、70mm×70mmの範囲において、70mm×70mmの範囲のベタ成膜ができるマスクを介して、正孔注入層から電子注入層まで形成し、600μmライン100μmギャップの透明電極ITO膜に対して直交したストライプ状に成膜できるようなマスクを介して電極のパターンを成膜した。なお、正孔注入層から電極を順次積層する時は、途中で真空を破らず一回の真空引きでおこなった。まず正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚200nm、NPDを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nm、の条件で蒸着した。次に、発光層としてDPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚50nmとし、その中に、第一発光層としてPAVBiを蒸着速度0.003~0.009nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。次に、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/s、膜厚20nmとし、その中に、第二発光層としてルブレンを蒸着速度0.0005~0.0015nm/sの蒸着速度で同時蒸着して含有させた。最後に電極としては、MgとAgを同時蒸着した。すなわち、Mgは、蒸着速度1.3~1.4nm/s、Agは、蒸着速度0.1nm/sで膜厚を200nmとした。このようにして、図11に示す有機EL多色発光装置を作製し、直流9Vの電圧を透明電極と電極に印加すると、電圧を印加した透明電極と電極の交差部分が発光し、機EL素子の発光輝度は、100cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.25、y=0.28で白色の発光がでていることを確認した。一方、カラーフィルタDから見える光の発光輝度は、45cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.28、y=0.62で黄味がかった緑色（イエロイッシュグリーン）の発光がでていることを確認した。また、カラーフィルタEから見える光の発光輝度は、10cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.10、y=0.15で青色の発光がでていることを確認した。また、カラーフィルタFから見える光の発光輝度は、15cd/m<sup>2</sup>、CIE色度座標はx=0.66、y=0.31で赤色の発光がでていることを確認した。以上のように有機EL多色発光装置を作製し、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±50°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた50μm厚のガラス基板の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素のガラス基板に対するガス透過係数は、それぞれ10<sup>-13</sup>cc・cm/cm<sup>2</sup>・s・cmHg以下であった。

〔実施例8〕実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fパターンニング基板上にエポキシ系の光硬化型透明接着剤（スリーボンド社製3102）をキャストニング

し、0.12μm膜厚、20Ω/□のITOをベタ成膜した100mm×100mm×50μm厚のガラス基板（ホウケイ酸ガラス）のガラス面を貼り合わせ、3000mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）の紫外線をITO面より露光し、さらに80℃でバークした。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図10に示す有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置も、実施例7と同一輝度、色度を得、さらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±50°であり、実用上問題とならないレベルであった。

〔実施例9〕100mm×100mm×1.1mmの透明支持基板（コーニング社製7059）上にカーボンブラック含有のメタクリレート系光硬化型レジスト（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製：CK2000）をスピンコートし、80℃でバーク後、さらにポリビニルアルコールの酸素遮断膜（富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製：CP）をスピンコートし、80℃でバークした。次に、基板を前記露光機にセットし、80μmライン、220μmギャップのストライプパターンが得られるマスク介して、100mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）で露光した。さらに1N炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でポストバークして、ブラックマトリックスを得た。次に、実施例7と同様にカラーフィルタD、E、Fのパターンをブラックマトリックスに位置合わせして作製し、さらに保護膜を積層し、有機EL素子も作製して、図13に示す有機EL多色発光装置を作製した。次に、実施例7と同一条件にて同一の輝度、色度を得、さらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標に全く変化がなく、劣化とともに発生する黒点もなく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光（単色）の漏れを確認できない範囲の視野角は、±70°であり、実用上問題とならないレベルであった。

〔実施例10〕実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fのパターンと保護膜を作製した基板上に、酸化ケイ素を180℃で加熱した基板上にスパッタリングにより0.01μm全面に積層し、次いで、ITOも180℃で加熱しながらスパッタリングにより、0.12μm膜厚、20Ω/□のITOをベタ成膜した。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図12にしめす有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置も実施例7と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光



(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ±90°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた0.01μm膜厚の酸化シリコン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素のガラス基板に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であった。

〔実施例11〕実施例10の酸化ケイ素の代わりに、

1.0μm膜厚の酸化アルミニウムを用い、保護膜を積層しなかったこと以外は実施例10と同一の条件で、図9に示す有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置も、実施例7と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ±90°であり、実用上問題にならないレベルであった。なお、本実施例に用いた1.0μm膜厚の酸化アルミニウム膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素のガラス基板に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であった。

〔実施例12〕実施例11の酸化アルミニウムの代わりに、1.0μm膜厚の酸化チタンを用いたこと以外は実施例11と同一の条件で、図9に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例7と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ90°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた1.0μm膜厚の酸化チタン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化アルミナ膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であった。

〔実施例13〕実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fのパターン上に保護膜を積層した基板の上に、エポキシ系の光硬化型接着剤(スリーボンド社製3102)をキャストし、100mm×100mm×50μm厚のガラス基板(ホウケイ酸ガラス)に0.05μm膜厚の酸化チタン、0.12μm膜厚のITOを順次全面(ベタ)スパッタリング成膜した基板のガラス面を貼り合わせ、3000mJ/cm<sup>2</sup>(365nm)の紫外線をITO面より露光させ、さらに80℃でベークした。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図14に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例7と同一輝度、色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生

する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。また、有機EL素子の発光(単色)の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ±60°であり、実用上問題とならないレベルであった。なお、本実施例に用いた0.05μm膜厚の酸化チタンを成膜した50μm厚のガラス基板の水分含有量は、0.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の酸化アルミナ膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であった。

10 〔比較例3〕(透明無機酸化物層がない場合)

実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fのパターンに保護膜を積層した基板を180℃で加熱し、さらにスパッタリングによりITOを0.12μm膜厚、20Ω/□のITOをベタ成膜した。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図15に示す有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置は、実施例7とほぼ同一輝度と色度を得たが、二週間、窒素気流中で保存すると、カラーフィルタDから見える光の発光輝度は10cd/m<sup>2</sup>、カラーフィルタEから見える光の発光輝度は5cd/m<sup>2</sup>、また、カラーフィルタFから見える光の発光輝度は5cd/m<sup>2</sup>、まで低下し、劣化に伴う黒点が数多く発生し、明らかに問題となった。なお、本比較例に用いた保護膜の水分含有量は、1.1重量%以下であり、水蒸気または酸素の保護膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以上であった。

〔比較例4〕(透明無機酸化物層の膜厚が0.005μm)

30 実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fのパターンと保護膜を作製した基板の上に、酸化ケイ素を180℃で加熱した基板の上にスパッタリングにより0.005μm全面に積層し、次いで、ITOも180℃で加熱しながらスパッタリングにより、0.12μm膜厚、20Ω/□のITOをベタ成膜した。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図12に示す有機EL多色発光装置を作製した。この多色発光装置も実施例7と同一輝度、色度を得た。さらに、二週間、窒素気流中で保存すると、カラーフィルタDから見える光の発光輝度は15cd/m<sup>2</sup>、カラーフィルタEから見える光の発光輝度は5cd/m<sup>2</sup>、また、カラーフィルタFから見える光の発光輝度は5cd/m<sup>2</sup>、まで低下し、劣化に伴う黒点が数多く発生し、明らかに問題となった。なお、本比較例に用いた酸化シリコン膜の水分含有量は、0.1重量%以下であったが、水蒸気または酸素の酸化シリコン膜に対するガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以上であった。

〔比較例5〕(透明無機酸化物層(板ガラス)の厚さが300μm)

50

実施例7で作製したカラーフィルタD、E、Fのパターン上に保護膜を積層した基板上に、エポキシ系の光硬化型接着剤（スリーボンド社製3102）をキャストし、 $0.12\mu\text{m}$ 膜厚、 $20\Omega/\square$ のITOをベタ成膜した $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 300\mu\text{m}$ 厚のガラス板（ホウケイ酸ガラス）のガラス面を貼り合わせ、 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ （ $365\text{nm}$ ）の紫外線をITO面より露光させ、さらに $80^\circ\text{C}$ でベークした。以下、実施例7と同一の条件でITOのパターニング、有機EL素子を作製し、図11に示す有機EL多色発光装置を作製し、実施例7とほぼ同一輝度と色度を得た。そしてさらに、二週間、窒素気流下で保存しても輝度および色度座標にほとんど変化がなく、劣化とともに発生する黒点も少なく、均一な発光を維持していた。ところが、有機EL素子の発光の漏れを確認できない範囲の視野角は、ほぼ± $20^\circ$ であり、実用上問題となった。

#### 【0191】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多色発光装置においては、カラーフィルタまたは保護層などの有機物にもともと微量に吸着もしくは含まれている、または有機EL素子の発光時の熱によりカラーフィルタ又は保護層から発生すると考えられる水蒸気、酸素またはモノマー等のガスを膜厚 $0.01\sim 200\mu\text{m}$ の無機酸化物層が遮断し、有機EL素子の劣化要因を低減することができる。特に無機酸化物層をガラス板とすると、一層、劣化ガスの遮断効果大きい。その結果、多色発光装置の均一な保存または発光寿命を向上させることができる。また、無機酸化物層の膜厚を $200\mu\text{m}$ 以下とすることによって、多色発光装置の精細度にもよるが、実用レベルでは、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光が所望のカラーフィルタ以外のカラーフィルタを透過して不要の発光色で発光したり、カラーフィルタの隙間から漏れることが低減され、所望の発光色を得ることが可能となり、結果的には、多色発光の視野角が向上する。また、無機酸化物層と透明電極（通常ITO：インジウム錫酸化物）は有機物に比べて密着性がよく、透明電極のパターニング（通常フォトリソグラフィ法）も容易となる。また、無機酸化物層のカラーフィルタ側界面に透明な接着層を配置すること、すなわち有機EL素子の透明電極のカラーフィルタ側界面の無機酸化物層がガラス板の場合において、有機EL素子とカラーフィルタとの密着性を高めて一体化する。また接着層とカラーフィルタの間に透明な保護膜を配置すると、カラーフィルタが接着層の接着剤で溶解侵食されるのを保護する。また、この保護膜により、平面的に分離配置したカラーフィルタの膜厚段差を緩和し、カラーフィルタ上の無機酸化物層の歪を低減して、無機酸化物層または透明電極のクラック等の欠陥を低減する。さらに、本発明の製造方法においては、 $1\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の薄厚のガラス板を無機酸化物層として用いた場合、薄膜ガラス板

が機械的に脆く、そり、ゆがみがおこりやすくなるため、このガラス板上に直接有機エレクトロルミネッセンス素子を安定して作製することが困難である。従って、カラーフィルタ、保護膜等を積層した透明支持基板上にこの薄厚ガラス板を接着層を介して接合させ、さらに有機エレクトロルミネッセンス素子を順次積層して、安定して効率よく多色発光装置を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多色発光装置（第1発明）の一実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図2】本発明の多色発光装置（第1発明）の、保護層を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図3】本発明の多色発光装置（第1発明）の、透明基板を用いた例を模式的に示す概略断面図である。

【図4】本発明の多色発光装置（第1発明）の、分離配置したカラーフィルタを用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図5】本発明の多色発光装置（第1発明）の、ブラックマトリックスを用いた例を模式的に示す概略断面図である。

【図6】本発明の多色発光装置（第1発明）の、保護層および透明基板を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図7】カラーフィルタを透明ガラス基板の有機EL素子と同じ側に設けた、第1発明に対する比較例を模式的に示す概略断面図である。

【図8】従来の多色発光装置の例を模式的に示す概略断面図である。

【図9】本発明の多色発光装置（第2発明）の一実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図10】本発明の多色発光装置（第2発明）の、透明接着層を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図11】本発明の多色発光装置（第2発明）の、透明接着層および透明保護層を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図12】本発明の多色発光装置（第2発明）の、透明保護層を用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図13】本発明の多色発光装置（第2発明）の、透明接着層、透明保護層、ブラックマトリックスを用いた他の実施例を模式的に示す概略断面図である。

【図14】本発明の多色発光装置（第2発明）の透明接着層および透明蛍光体保護層、透明絶縁性無機酸化物層を2層用いた他の実施例を模式的に示す、概略断面図である。

【図15】多色発光装置の比較例を模式的に示す概略断面図である。

【図16】本発明の白色に発光する有機EL素子の、CIE座標における発光領域を示す説明図である。

## 【符号の説明】

1 有機EL素子

1a 透明電極

1b 有機物層

1c 電極

2 支持電極

3 カラーフィルタ

3R 赤色カラーフィルタ

3G 緑色カラーフィルタ

3B 青色カラーフィルタ

4 透明無機酸化物基板

5 封止手段

6 間隙

7 保護層

8 透明基板

9 ブラックマトリクス

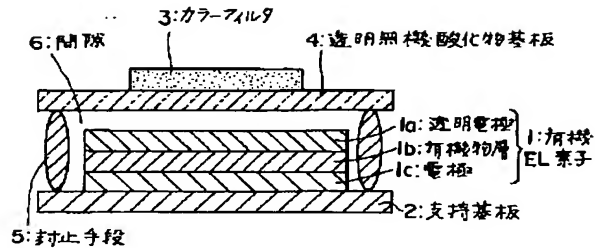
10 接着層

11 透明支持基板

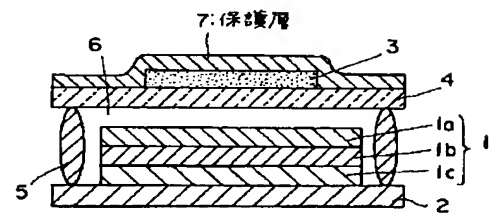
12 透明かつ絶縁性無機酸化物

10 13 透明接着層

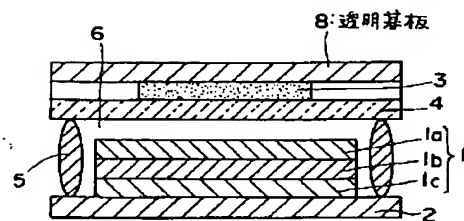
【図1】



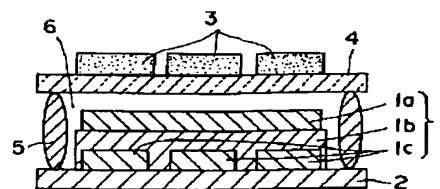
【図2】



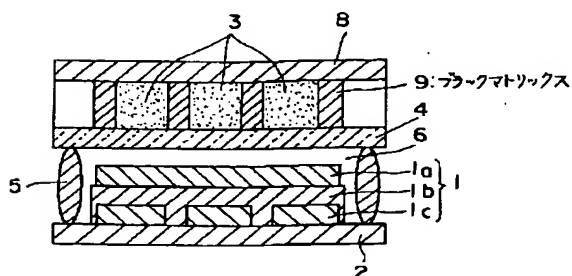
【図3】



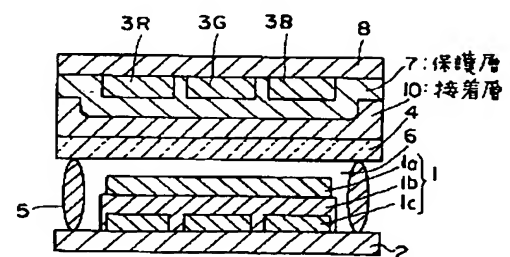
【図4】



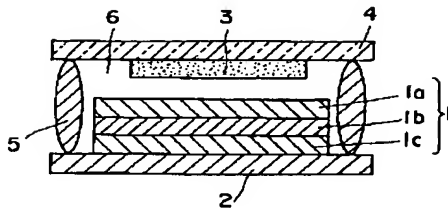
【図5】



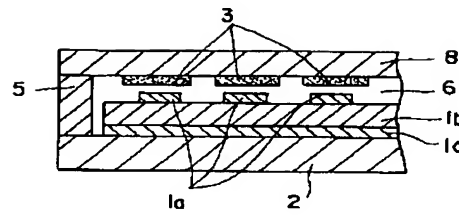
【図6】



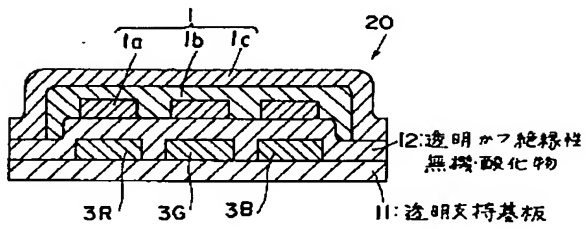
【図7】



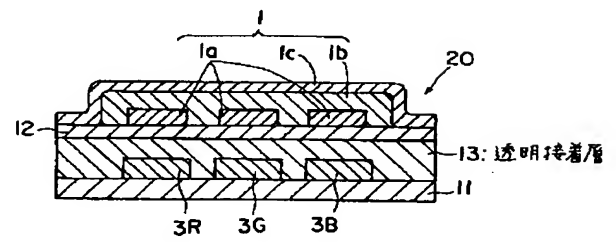
【図8】



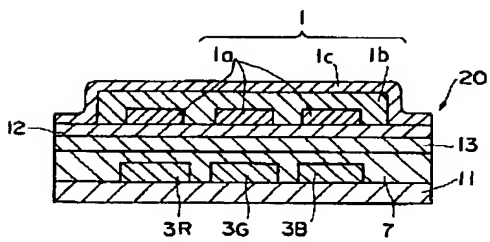
【図9】



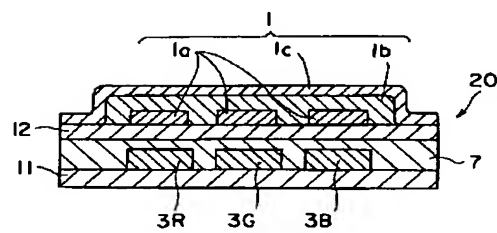
【図10】



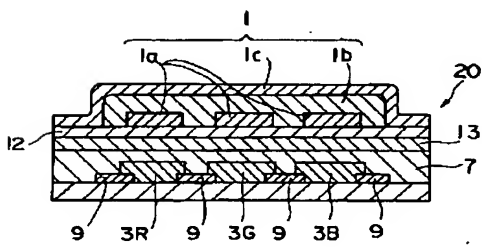
【図11】



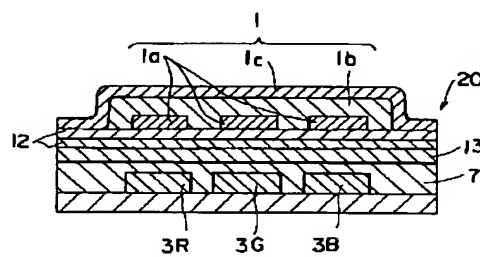
【図12】



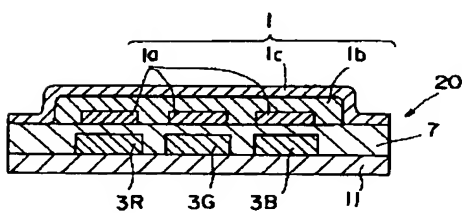
【図13】



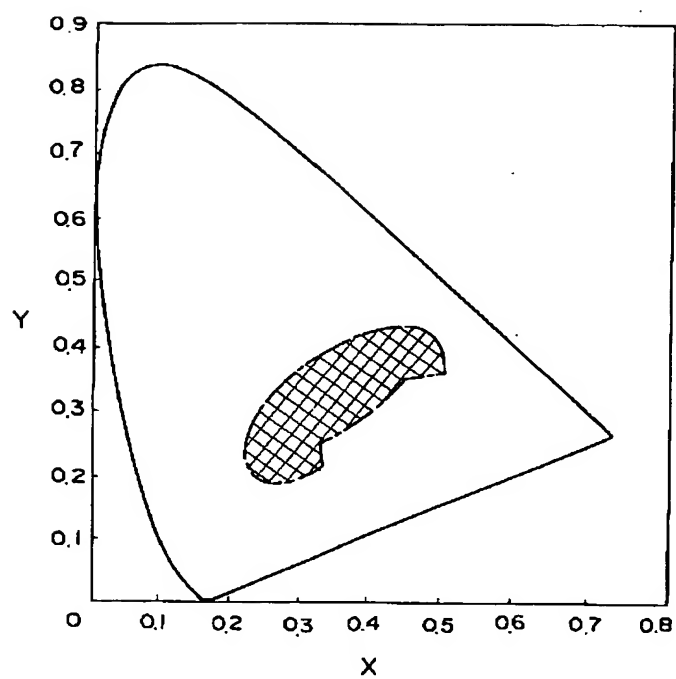
【図14】



【図15】



【図16】



⊠ : CIE座標における白色発光領域を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**